UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ADILSON DE SANTANA SANTOS

Produção de biossorvente a partir do caroço de cajá (*Spondias* spp.*)* e aplicação na remoção de cromo hexavalente em meio aquoso.

JEQUIÉ – BA

MARÇO/2015.

ADILSON DE SANTANA SANTOS

Produção de biossorvente a partir do caroço de cajá (*Spondias spp.)* e aplicação na remoção de cromo hexavalente em meio aquoso.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química Analítica.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Profª. Drª. Alexilda Oliveira de Souza

Co-orientadores: Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos

Profª. Drª. Tereza Simonne Mascarenhas Santos

JEQUIÉ – BA

MARÇO/2015.

Santos, Adilson de Santana.
S233 Produção de biossorvente a partir do caroço de cajá (Spondiasspp.) e aplicação na remoção de cromo hexavalente em meio aquoso/ Adilson de Santana Santos.- Jequié, UESB, 2015.
101 f: il.; 30cm. (Anexos)

Dissertação de Mestrado (Pós-graduação em Química)- Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2015. Orientadora: Profª. Drª. Alexilda Oliveira Souza.

1. Bioadsorvente – Produção a partir do caroço de cajá 2. Biomassa 3. Adsorvente a partir de resíduos agroinsustriais 4. Elementos-traço I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia II. Título.

CDD – 543

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PGQUI

ADILSON DE SANTANA SANTOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM **27/03/2015.**

Banca Examinadora:

_____

Profª. Drª. Alexilda Oliveira de Souza
(Orientadora)

_____

Prof. Dr. Djalma Menezes de Oliveira
(UESB)

_____

Prof. Dr. Aníbal de Freitas Santos Júnior
(UNEB)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, fonte de coragem e motivação, que incessantemente me guiou e deu discernimento para que eu pudesse dar mais um passo em busca da concretização de um sonho, antes considerado distante.

Aos meus pais Angelito e Alaide, a minha irmã e irmão, que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

A minha esposa, Bruna, pelo amor incondicional, incentivo e por compreender minha ausência, além de estar sempre ao meu lado nas etapas mais difíceis desta árdua caminhada.

A Profª. Drª. Alexilda Oliveira por acreditar no meu potencial, pela orientação e também por me receber sempre com alegria e motivação em minhas visitas de orientação. Seja sempre este exemplo de profissional dedicada, ética e alegre.

Ao Profº. Drº. Valfredo Lemos por disponibilizar o laboratório para realização dos experimentos de adsorção e pelas importantes contribuições que tornou este trabalho ainda melhor. Sinto-me uma pessoa privilegiada por participar de discussões com um profissional tão competente, ético e que tem compromisso com a sua área de atuação.

A todos os colegas do Laboratório de Química Analítica (LQA) - Jequié-BA, representados aqui por Márcio José, Leane Nunes, Analú Pires, Caio Félix, Darllen Guimaraes, dentre outros que apesar de não estar citados também foram muito importantes nesta caminhada. Com vocês os momentos de trabalho tornaram-se momentos de alegria, dos quais sentirei falta.

Aos alunos de iniciação científica do Centro de Pesquisa em Química (CEPEQ) – Itapetinga-BA pela colaboração no tratamento do resíduo do caroço do cajá para obtenção dos adsorventes. Agradeço também a Thiago José pelo apoio e amizade.

A todos os professores do programa de pós-graduação em Química da UESB pela formação sólida e transmissão dos conhecimentos necessários para a conclusão desta importante etapa.

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

“Já é tempo de deixarmos de olhar por esse pequeno orifício do microscópio e elevarmos os olhos para a imensa claridade de tudo quanto foi criado”. **(Dr. E. Leonardi)**

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”. **(Isaac Newton)**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formas comuns de uma isoterma de adsorção. 35

Figura 2. Esquema resumido da adsorção de elementos-traço em solução aquosa por biomassa. 42

Figura 3. Potencial de valorização de resíduos agroindustriais de origem vegetal e animal. 46

Figura 4. Estrutura química da celulose. 47

Figura 5. Componentes da fração de hemicelulose. 48

Figura 6. Precursores primários da lignina. 48

Figura 7. Série histórica de geração de resíduos lignocelulósicos no Brasil. 49

Figura 8. Imagem da cajazeira (*Spondias spp.*) e das principais partes. 55

Figura 9. Pó do caroço do cajá. 60

Figura 10. Fluxograma do procedimento desenvolvido para obtenção do biossorvente a partir do caroço do cajá. 60

Figura 11. Fluxograma do procedimento experimental desenvolvido para a avaliação do processo de adsorção. 65

Figura 12. Espectro no infravermelho da biomassa antes da adsorção 69

Figura 13. Espectro no infravermelho da biomassa após a adsorção de Cr(VI). 71

Figura 14. Análise Termogravimétrica do Biossorvente 73

Figura 15. Análise Térmica Diferencial do biossorvente. 74

Figura 16. Ponto de carga zero para o BCC. 75

Figura 17. Efeito da massa do BCC na biossorção de Cr(VI). 77

Figura 18. Efeito do pH na adsorção de Cr(VI). 78

Figura 19. Efeito do tempo na remoção do Cr(VI) utilizando o BCC. 81

Figura 20. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a adsorção de íons Cr(VI). Massa do BCC 0,4500 g, concentração da solução 50 $mg.L^{-1}$, pH 2,0 e temperatura ambiente. 83

Figura 21. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a adsorção de íons Cr(VI). Massa do BCC 0,4500 g, concentração da solução 50 $mg.L^{-1}$, pH 2,0 e temperatura ambiente. 83

Figura 22. Modelo cinético de difusão intrapartícula para a adsorção de íons Cr(VI). Massa do BCC 0,4500 g, concentração da solução 50 $mg.L^{-1}$, pH 2,0 e temperatura ambiente.....84

Figura 23. Linearização utilizando o modelo de Langmuir para a adsorção de Cr(VI). 85

Figura 24. Linearização utilizando o modelo de Freundlich para a adsorção de Cr(VI).....86

Figura 25. Isoterma de adsorção para a remoção de Cr(VI) através do BCC (esq) e classificação das isotermas segundo a literatura (dir). 88

Figura 26. Efeito da concentração inicial de Cr(VI) no processo de adsorção. 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores Máximos Permitidos de alguns elementos, que oferecem risco à saúde, como condição do padrão de potabilidade da água. 19

Tabela 2. Descartes globais de elementos-traço (1000 toneladas/ano).....20

Tabela 3. Níveis máximos de contaminantes para elementos-traço mais comuns em água para o consumo.....21

Tabela 4. Presença de metais nos principais ramos indústrias.....24

Tabela 5. Composição da solução de Cr(VI) em função do pH.....25

Tabela 6. Comparação de diferentes tecnologias para remoção de elementos-traço de efluentes.....28

Tabela 7. Comparação entre adsorção física e química. 31

Tabela 8. Dados históricos de alguns modelos de adsorção. 36

Tabela 9. Fatores que afetam o processo de biossorção.....44

Tabela 10. Classificação de resíduos que pode ser utilizados como biossorventes. 50

Tabela 11. Descrição de trabalhos realizados por vários pesquisadores usando resíduos de baixo custo da agroindústria para a remoção de cromo. 52

Tabela 12. Aplicação de adsorventes de baixo custo para a remoção de elementos-traços. 53

Tabela 13. Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho.....57

Tabela 14. Equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho. 58

Tabela 15. Parâmetros operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama para determinação de Cr. 59

Tabela 16. Composição Química da biomassa. 68

Tabela 17. FTIR com principais grupos funcionais presentes na biomassa e respectivos comprimentos de onda de absorção. 72

Tabela 18. Parâmetros cinéticos para a adsorção de cromo hexavalente utilizando o BCC como adsorvente. 82

Tabela 19. Parâmetros para a isoterma de Langmuir. 85

Tabela 20. Parâmetros para a Isoterma de Freundlich. 85

SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AOAC	Associação de Químicos Analíticos Oficiais - do inglês *Association of official Analytical Chemists*
BCC	Biossorvente proveniente do caroço do cajá
B.E.T	Brunauner, Emmett, Teller
BDDT	Brunauner, Deming, Deming e Teller
CEPEQ	Centro de Pesquisa em Química
DTA	Análise Térmica Diferencial – do inglês *Differential Thermal Analysis*
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – do inglês *United States Environmental Protection Agency*
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama – do inglês *Flame atomic absorption spectrometry*
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado – do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado – do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
LDL	Lipoproteínas de baixa densidade do inglês *Low Density Lipoprotein*
LQA	Laboratório de Química Analítica
MCL	Níveis máximo de contaminantes – do *inglês Maximum Contaminant Levels*
MS	Ministério da Saúde
OMS	Organização Mundial da Saúde
PCZ	Ponto de Carga Zero
TG	Termogravimetria
UESB	Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
WHO	Organização Mundial da Saúde – do inglês *World Health Organization*

RESUMO

Santos, A.S. Produção de biossorvente a partir do caroço do cajá (*Spondias spp.)* e aplicação na remoção de cromo hexavalente em meio aquoso. Itapetinga-BA: UESB, 2015. 101 p. (Dissertação – Mestrado em Química).

O processo de adsorção é uma alternativa promissora para o tratamento de diversos tipos de efluentes, por ser versátil, economicamente viável, gerar pouca quantidade de resíduos, promover a remoção de poluentes e permitir a recuperação do adsorvente utilizado. Objetivou-se neste trabalho desenvolver um adsorvente de baixo custo a partir de resíduos agroindustriais para a remoção de cromo hexavalente em meio aquoso. Neste estudo foi utilizado o caroço do cajá para produção de um biossorvente (BCC). O material foi caracterizado a partir da determinação da composição química, análise térmica (TG e DTA), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), pH em suspensão, determinação do ponto de carga zero (PCZ) e aplicado como adsorvente para remoção de íons cromo (VI) em meio aquoso, utilizando uma solução de íons Cr(VI). Os resultados de TG e DTA evidenciaram três eventos térmicos, relacionados à perda de umidade e à decomposição térmica da biomassa que adquire sua forma carbonácea na faixa de 380-600 ºC. Os resultados de FTIR apresentaram-se de acordo com a análise de composição química, sendo observadas, em ambas as análises, uma correlação da presença de grupos como proteínas, ácidos graxos e carboidratos. O processo de adsorção mostrou ser dependente do pH e este parâmetro promoveu melhor eficiência do processo na faixa de 1,5 a 2,0. A capacidade máxima do biossorvente em remover os íons Cr(VI) foi de aproximadamente 90% e o equilíbrio foi alcançado em 120 minutos. Os estudos cinéticos evidenciaram que a equação cinética de pseudo segunda-ordem foi a que melhor ajustou os dados experimentais. O modelo de isoterma de Langmuir descreveu melhor os dados de equilíbrio na faixa de concentração investigada sinalizando que o processo aconteceu com a formação de uma monocamada do adsorbato na superfície do adsorvente estudado. De acordo com os resultados verificou-se que o BCC exibiu um excelente desempenho frente à remoção de íons Cr(VI) e pode vir a se constituir em alternativa viável e eficiente para o tratamento de efluentes industriais contendo elementos-traço.

Palavras-chave: Biomassa, resíduo agroindustrial, bioadsorvente, elementos-traço

ABSTRACT

Santos, A.S. Production of biosorbent from mombin fruit stones and application in the removal of hexavalent chromium in aqueous medium. Itapetinga-BA: UESB, 2015. 101 p. (Dissertation – Masters' Degree in Chemistry).

The adsorption process is a promising alternative for the treatment of various types of wastewater, for being versatile, economically feasible, generating a small amount of waste, promoting the removal of pollutants and allowing the recovery of the adsorbent used. The objective of this work was to develop a low-cost adsorbent from agro-industrial waste for removal of hexavalent chromium in aqueous medium. In this study, we used mombin fruit stones to produce a biosorbent (BCC). The material was characterized from the determination of the chemical composition, thermal analysis (TG and DTA), with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), pH in suspension, determination of the point of zero charge (PCZ) and used as adsorbent for removal of chromium ions (VI) in aqueous medium, using a solution of Cr(VI) ions. The results of TG and DTA showed three thermal events, related to the loss of moisture and thermal decomposition of biomass that acquires its carbonaceous shape in the range of 380-600ºC. The FTIR results were in accordance with the chemical composition analysis; in both analyses, we observed a correlation of the presence of groups such as proteins, fatty acids and carbohydrates. The adsorption process was shown to be pH dependent and this parameter promoted better process efficiency in the range from 1.5 to 2.0. The maximum capacity of the biosorbent to remove the Cr(VI) ions was approximately 90% and the balance was reached in 120 minutes. Kinetic studies showed that the kinetic equation of pseudo second-order was the one that best adjusted to the experimental data. The Langmuir isotherm model described the better balance data on the concentration range investigated signaling that the process happened with the formation of an adsorbate monolayer on the surface of the adsorbent studied. According to the results it was found that the BCC showed an outstanding performance for the removal of Cr(VI) ions and may become a viable and efficient alternative for the treatment of industrial effluents containing trace elements.

Key Words: Biomass, industrial residue, bioadsorbent, trace elements.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15

2. OBJETIVOS 17

2.1. Objetivo Geral 17

2.2. Objetivos Específicos 17

3. REVISÃO DE LITERATURA 18

3.1. Contaminação ambiental 18

3.1.1. O cromo: generalidades 22

3.2. Principais metodologias para remoção de poluentes 26

3.2.1. Adsorção 29

3.2.2. Fatores que influenciam o processo de adsorção 32

3.3. Modelos cinéticos 33

3.3.1. Cinética de pseudo-primeira ordem 33

3.3.2. Cinética de pseudo-segunda ordem 34

3.3.3. Difusão intrapartícula 34

3.4. Isotermas de adsorção 35

3.4.1. Isoterma de Langmuir 37

3.4.2. Isoterma de Freundlich 39

3.5. Biossorção 40

3.5.1. Reaproveitamento de resíduos da agroindústria 45

3.6. Adsorventes de baixo custo 50

3.6.1. O caroço do cajá 54

4. PARTE EXPERIMENTAL 57

4.1. Reagentes utilizados e respectiva procedência 57

4.2. Equipamentos utilizados e respectiva procedência 58

4.3. Obtenção e tratamento do resíduo do cajá 59

4.4. Obtenção do biossorvente a partir resíduo do cajá 59

4.5. Caracterização da amostra *in natura*.....61

4.5.1 Composição do pó do caroço do cajá 61

(i) Umidade 61

(ii) Lipídeos 61

(iii) Cinzas.....62

(iv) Proteína 62

(v) Carboidratos totais.....62

4.5.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR.....62

4.5.3. Análise Térmica.....63

4.5.3.1. Análise Termogravimétrica (TG) 63

4.5.3.2. Análise Térmica Diferencial (DTA) 63

4.5.4. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) 63

4.5.5. Determinação do pH em suspensão 64

4.6. Capacidade de adsorção do biossorvente 64

4.7. Ensaios de adsorção: otimização de parâmetros experimentais.....65

4.7.1. Efeito da massa do adsorvente na adsorção de Cr(VI).....66

4.7.2. Efeito do pH na adsorção de Cr(VI) 66

4.7.3. Estudo cinético 67

4.7.4. Efeito da concentração inicial da solução do metal.....67

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....68

5.1. Caracterização do Biossorvente.....68

5.1.1. Composição Química 68

5.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR 69

5.1.2.1. Espectro obtido antes do processo de adsorção.....69

5.1.2.2. Espectro obtido após do processo de adsorção.....71

5.1.3. Análise Térmica: Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....73

5.1.4. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) 75

5.1.5. Determinação do pH em suspensão.....76

5.2. Ensaios de adsorção 77

5.2.1. Estudo da massa.....77

5.2.2. Efeito do pH na adsorção de Cr(VI).....78

5.2.3. Estudo Cinético.....80

5.2.3.1. Modelagem Cinética.....82

5.2.4. Isotermas de adsorção 84

5.2.5. Efeito da concentração inicial da solução do metal 88

5.3. Potencial do sistema estudado.....90

6. CONCLUSÕES.....92

7. PERSPECTIVAS 93

8. REFERÊNCIAS 94

1. INTRODUÇÃO

A demanda do setor industrial, cada vez mais crescente, devido à busca da população por novos produtos, tem provocado consequências negativas ao meio ambiente através do descarte inadequado de um grande número de poluentes orgânicos e inorgânicos que promovem sérios danos aos recursos hídricos. Diante disso, faz-se necessário que os benefícios do crescimento industrial estejam em harmonia com duas questões importantes: saúde humana e proteção ambiental.

Muitos elementos químicos são importantes para o desenvolvimento das atividades da indústria. Entretanto, procedimentos adequados devem ser adotados para que os resíduos gerados, durante os processos industriais, sejam tratados antes da eliminação para o meio ambiente. Como frequentemente isso não ocorre, muitos elementos-traço como Pb, Co, Cu, Cr, Ni, Hg, As, Cd, dentre outros são descartados inadequadamente e, desta forma, oferecem um risco de contaminação da fauna, flora e também podem ser deletérios para a saúde humana.

Neste contexto, destaca-se a importância do investimento em pesquisas que promovam o desenvolvimento de novos métodos de análise para permitir que estes resíduos possam ser tratados adequadamente, através da minimização da contaminação das áreas já afetadas, além de prevenir futuras contaminações.

Muitas metodologias convencionais são utilizadas para a remoção de contaminantes (metais, fármacos, corantes, etc.) de diversos efluentes, destacando-se: precipitação química, filtração, troca iônica, redução e oxidação química, tratamento eletroquímico, dentre outras. Apesar de existir, neste rol, processos bastante eficazes, não só o custo-benefício, mas também a geração de grande quantidade de resíduo que requer tratamento adicional inviabiliza a utilização em grande escala [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Dessa forma, metodologias alternativas que não necessitem de grandes investimentos em equipamentos, solventes e matéria-prima em geral, têm ganhado bastante destaque no cenário atual. Por outro lado, o baixo custo deve estar atrelado à eficiência da metodologia proposta, que perpassa, dentre outros fatores, no

tratamento efetivo, rapidez na análise e possibilidade de realização em grande escala.

No momento atual, com a escassez de recursos hídricos em várias regiões do mundo, as atenções estão voltadas para o desenvolvimento de metodologias rápidas, sensíveis e eficazes para a remoção destes contaminantes em meio aquoso, evitando desta forma, maior impacto na natureza. Com isso, várias pesquisas tem demonstrado a eficiência na remoção de contaminantes (elementos-traço, em especial) com a utilização de vários materiais alternativos, tais como: algas marinhas, fungos, bactérias, serragem, além de diversos resíduos provenientes da agroindústria, como casca, polpa, folhas e frutos [7, 8, 9].

A utilização de materiais alternativos propicia uma vantagem dupla, pois não só favorece o reaproveitamento de um resíduo, à princípio, sem valor comercial agregado, mas também pode diminuir o acúmulo destes no meio ambiente. Outra vantagem é que boa parte destes resíduos são facilmente encontrados na natureza e não requer grandes investimentos para o seu reaproveitamento.

O reaproveitamento de resíduos da agroindústria, tem se revelado bastante promissor para a produção de adsorventes de baixo custo com vistas à remoção de contaminantes de vários efluentes. É importante lembrar que, adsorventes provenientes do sabugo de milho, palha de arroz, endocarpo do coco verde e bagaço de diversas frutas são reportados por pesquisadores de diversas partes do mundo [10].

Diante do exposto, a proposta do presente trabalho foi utilizar o caroço do cajá, proveniente do processamento do fruto na agroindústria, para produzir um biossorvente de baixo custo e aplicar na remoção de cromo hexavalente em meio aquoso.

Vale ressaltar que, até o momento, estudos sobre a obtenção de adsorventes a partir do resíduo do cajá não são reportados na literatura. O cajá é bastante cultivado na região nordeste do Brasil, sendo seus resíduos facilmente disponíveis em indústrias de processamento de frutas da região Sudoeste da Bahia.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Produzir biossorvente a partir do caroço do cajá com eficiência para a remoção de cromo hexavalente em meio aquoso.

2.2. Objetivos Específicos

(1) Obter biossorvente a partir do caroço do cajá proveniente de resíduo da agroindústria;

(2) Caracterizar o material produzido por diversas técnicas;

(3) Realizar ensaios de adsorção utilizando sistemas modelos contendo íons Cr(VI);

(4) Investigar a cinética de adsorção do sistema estudado;

(5) Aplicar os modelos de isotermas de equilíbrio de Freundlich e Langmuir para compreender o processo de adsorção.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Contaminação ambiental

Uma grande preocupação, nos recentes anos, se diz respeito à poluição ao meio ambiente. O aumento das atividades industriais tais como galvanoplastia, curtumes, indústria de acabamento de metal, atividades de mineração e indústria de tintas têm intensificado os problemas ambientais através da deterioração da fauna e flora.

Nos processos industriais citados é comum a utilização de elementos-traços como matéria-prima, além dos resíduos que são gerados ao final do processo que, frequentemente, contêm grande quantidade destes elementos. É importante registrar que o termo elemento-traço tem sido usado para definir metais catiônicos e oxiânions que normalmente estão presentes em baixas concentrações no ambiente, usualmente menor que 1 $g.kg^{-1}$ [9]. Os principais metais gerados e que exigem maior atenção em função de sua toxicidade e capacidade de bioacumulação são o chumbo, cobre, níquel, arsênio e cromo.

A presença dos referidos elementos em efluentes pode promover sérios problemas ambientais com possíveis efeitos negativos para a saúde humana [24]. Ao contrário dos poluentes orgânicos, que são susceptíveis a degradação biológica, os íons metálicos não se degradam em um produto final inofensivo e tendem a acumular-se em organismos vivos, causando várias doenças e distúrbios fisiológicos [11, 8].

Os principais problemas de saúde frequentemente reportadas na literatura são: câncer [7, 12, 13], problemas respiratórios [14], propriedades mutagênicas [7, 12, 13, 15], nauseas e vômitos [16], dentre outros.

Diante do exposto, é possível afirmar que a contaminação por elementos-traços vem se tornando um desafio não só para a saúde pública, mas também para os diversos setores industriais que devem sempre monitorar sua produção para que o lançamento dos resíduos no meio ambiente seja minimizado.

Os resíduos que são gerados, muitas vezes, não recebem o tratamento apropriado antes de serem eliminandos. Em função disso, uma grande quantidade de metais é lançada, indevidamente, na natureza e atingem pricipalmente, rios e mares, o que acaba contaminando o solo e, também, os seres vivos de uma determinada região.

No Brasil, além dos órgãos regionais que normatizam a respeito da qualidade da água para o consumo, o Ministério da Sáude (MS), através da Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011, estabelece critérios a serem seguidos como condição do padrão de potabilidade da água. Na Tabela 1, estes valores são comparados com os que são apresentados em um guia de Orientações para Qualidade da água potável, elaborado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) [17, 18].

Tabela 1. Valores Máximos Permitidos de alguns elementos, que oferecem risco à saúde, como condição do padrão de potabilidade da água.

Elemento	**MS[(1)] ($\mu g.L^{-1}$)**	**OMS[(2)] ($\mu g.L^{-1}$)**
Antimônio	5	2
Arsênio	10	10
Bário	700	700
Cádmio	5	3
Chumbo	10	10
Cobre	2000	2000
Cromo	50	50
Mercúrio	1	6
Níquel	70	70
Selênio	10	40
Urânio	30	30

[(1)] Ministério da Saúde; [(2)] Organização Mundial da Saúde.
Fonte: [17, 18] (adaptado)

Como pode ser visto na Tabela 1, a maioria dos elementos, mesmo em baixas concentrações, podem oferecer riscos à saúde humana, o que ratifica a importância de um tratamento preventivo para evitar possíveis contaminações, além de métodos eficazes para remediação das áreas já agredidas.

Apesar de toda preocupação em relação aos contaminantes de efluentes industriais, a quantidade total desses agentes que são lançados no meio ambiente permanecem em crescimento [19], conforme registrado na Tabela 2.

Tabela 2. Descartes globais de elementos-traço (1000 toneladas/ano).

Metais	Água	Ar	Solo
Arsênio	41	19	82
Cádmio	9,4	7,4	22
Cromo	142	30	896
Cobre	112	35	954
Chumbo	138	332	796
Mercúrio	4,6	3,6	8,3
Níquel	113	56	325
Selênio	41	3,8	41
Zinco	226	132	1372

Fonte: [19] (adaptado)

Com o crescente aumento das atividades industriais, eleva-se também a acumulação de muitos poluentes no ambiente, especialmente elementos-traço [20]. Consequentemente, há um aumento contínuo nas descargas globais de resíduos poluentes que são gerados nos diversos processos industriais, culminando em uma grande preocupação mundial [1, 8, 11, 16, 20].

Não só no Brasil, mas também em outros países esta preocupação não é diferente. Nos Estados Unidos, por exemplo, a Agência de Proteção Ambiental (*do*

inglês, Environmental Protection Agency - EPA) estabeleceu os limites máximos de elementos-traço mais comuns em água potável, conforme consta na Tabela 3.

Tabela 3. Níveis máximos de contaminantes para elementos-traço mais comuns em água para o consumo.

Elemento-traço	Toxicidades	NMP* (µg/L)
Arsênio (As)	Manifestações cutâneas, câncer visceral, doença vascular.	50
Cádmio (Cd)	Danos nos rins, doença renal, carcinogênico.	10
Cromo (Cr)	Dor de cabeça, diarréia, nauseas, vômitos, carcinogênico.	50
Cobre (Cu)	Danos no fígado, doença de Wilson, insônia.	250
Níquel (Ni)	Dermatite, nausea, asma crônica, tosse, carcinogênico.	200
Zinco (Zn)	Depressão, letargia, sinais neurológicos e aumento da sede.	800
Chumbo (Pb)	Danifica o cérebro fetal, doenças renais, sistema circulatório e sistema nervoso.	6
Mercúrio (Mg)	Artrite reumatóide, doença dos rins, sistema circulatório e sistema nervoso.	0,03

* Nível Máximo Permitido. **Fonte: [21]**

Além dos níveis máximos permitidos de elementos-traço em água para o consumo, a Tabela 3 também reporta diversas toxicidades que podem ocorrer no caso de contaminação. Verifica-se que metade dos elementos citados têm potencial carcinogênico e a grande maioria promove algum tipo de doença crônica. Considerando que o principal objetivo deste trabalho é a remoção de cromo hexavalente em meio aquoso, por meio de um processo de adsorção, a seguir será apresentada uma breve revisão sobre este elemento.

3.1.1. O cromo: generalidades

O cromo (Cr) tem número atômico 24, massa atômica 51,996 e está localizado no grupo VIB dos metais de transição. Seu nome deriva da palavra grega "*Chroma"* que significa cor, em alusão às diferentes cores dos seus compostos.

O cromo é obtido, principalmente, da mineração da cromita ($FeOCr_2O_3$), que apresenta em torno de 68% de Cr_2O_3. A utilização de cromo é documentada desde 1800, quando na França, Alemanha e Inglaterra o mesmo era utilizado como pigmento, estando ainda presente em processos de coloração na indústria têxtil e em processos de curtimento de couro. A grande importância do cromo na indústria metalúrgica iniciou-se por volta de 1910-1915, e desde esta época o uso deste elemento tem demonstrado contínuo crescimento [22].

O metal cromo é produzido em larga escala e, extensivamente, empregado em ligas com ferro e com metais não-ferrosos, e em revestimentos obtidos por eletrodeposição. O dicromato de sódio também é usado em grandes quantidades. Tanto CrO_3 como Cr_2O_3 são usados para fins industriais. O cromo é o vigésimo-primeiro elemento mais abundante na crosta terrestre, em peso. Como é um metal quebradiço, raramente é usado puro, sendo empregado na obtenção de ligas não-ferrosas, ou alternativamente, Cr_2O_3 é dissolvido em H_2SO_4 e depositado eletronicamente sobre a superfície do metal. Esta película de Cr protege o metal contra corrosão e lhe comunica um aspecto brilhante. A configuração eletrônica do Cr no estado fundamental é d^5s^1, com orbitais semipreenchidos estáveis. Através da sua configuração eletrônica pressupõe-se que forme composto onde o metal se encontra nos estados de oxidação entre +I e +VI. No caso do Cr, os íons nos estados de oxidação +II, +III e +VI são os mais importantes. O Cr(II) é redutor, o Cr(III) é mais estável e importante e o Cr(VI) é fortemente oxidante [23].

A toxicidade do cromo depende do estado de valência em que é lançado no meio ambiente. Embora em alguns efluentes, como o de curtumes, predominem os compostos de cromo trivalente, dependendo de alguns parâmetros naturais característicos do corpo receptor, a oxidação de Cr(III) a Cr(VI) acredita-se que pode ser favorecida [24]. Em solução aquosa, cromo ocorre mais frequentemente como Cr(III) e Cr(VI) [25]. Cr(VI) apresenta níveis de toxicidade significativamente mais

altos que outros estados de valência [26] em função de sua alta mobilidade e solubilidade em água [16].

O cromo trivalente é essencial na nutrição humana (especialmente no metabolismo da glicose), bem como para plantas e animais, em concentrações traços [3, 19]. Além da insulina que é responsável pela redução dos níveis de glicose do sangue, é usado para controlar certos casos de diabetes. É também utilizado para reduzir os níveis de colesterol ruim no sangue, através da diminuição na concentração de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) no sangue [19].

O Cr(III) é fornecido em uma variedade de alimentos, tais como levedo de cerveja, fígado, queijo, pães integrais, cereais e brócolis. É também requerido para ajudar no desenvolvimento dos músculos. Em contraste, Cr(VI) é um dos poluentes tóxicos que causa diversos problemas no ambiente e na saúde pública [27] em todas vias de exposição [19].

O estado do cromo que requer maior atenção devido à sua elevada toxicidade apresenta-se nas formas CrO_3 e derivados solúveis como cromatos e dicromatos. Por outro lado, possui baixa periculosidade nas formas Cr^0, sais Cr(III) e Cr_2O_3. O óxido de cromo Cr_2O_3 é um mineral estável.

Como já foi citado nas Tabelas 1 e 3, o limite máximo de cromo total em água potável é de 50 µg/L. Devido à sua alta toxicidade, este metal é considerado como um dos mais tóxicos e está na lista de poluente prioritário, definida pela *EPA,* por causa de suas propriedades mutagênicas e carcinogênicas [12, 13]. Seu uso industrial tem aumentado devido à utilização de cromo em galvanoplastia (cromação de superfícies), curtume, acabamento de metal, indústria têxtil, refino de petróleo, indústrias de fotografias, etc. [13, 16, 19, 28], conforme pode ser visualizado na Tabela 4, que também reporta a ocorrência de outros metais.

Tabela 4. Presença de metais nos principais ramos indústrias.

Fonte Industrial	Al	Zn	As	Sn	Sb	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Bi
Automóvel		X		X		X	X		X			X	X	
Refino de Petróleo		X	X				X	X	X			X	X	
Celulose e papel		X					X	X		X		X	X	
Têxtil							X							
Aço		X	X		X	X	X		X			X	X	
Produtos Orgânicos	X	X	X	X		X	X		X	X		X		
Produtos Inorgânicos	X	X	X			X	X		X	X		X		
Fertilizantes	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	
Plásticos e sintéticos									X					
Curtimento de couro e acabamento							X							
Usinas de aço		X					X							
Mineração			X			X		X		X	X	X		
Drenagem ácida de mina	X	X						X	X		X			
Galvanoplastia		X				X	X	X						
Vidro			X											
Potência nuclear														X
Carvão e gasolina										X		X		X

Fonte: [19] (adaptado)

Compostos de cromo são convertidos no ambiente como resultado de um processo natural. Se o Cr(III) alcançar cursos de águas subterrâneas, este precipita como hidróxido de cromo em regiões neutras. No caso de Cr(VI), este pode ser reduzido a Cr(III) em ambiente natural e, consequentemente, reduz também sua toxicidade [29].

A química do Cr(VI) é muito dependente do pH. A Tabela 5 reporta as espécies predominantes em cada intervalo de pH.

Tabela 5. Composição da solução de Cr(VI) em função do pH.

pH	Espécies predominantes
< 1	H_2CrO_4 (ácido crômico)
2 – 4	$Cr_2O_7^{2-}$ (dicromato)
4 – 6	$HCrO_4^-$ (hidrogênio cromato), $Cr_2O_7^{2-}$ (dicromato)
6 – 8	$Cr_2O_7^{2-}$ (dicromato), CrO_4^{2-} (cromato)
> 8	CrO_4^{2-} (cromato)

Fonte: [7].

O monitoramento de áreas contaminadas por elementos-traço, que são lançados de efluentes industriais, é imprescindível e requer tecnologias que sejam eficazes para evitar ou minimizar a ocorrência de diversos danos à saúde, conforme já foi mencionado. O cromo tem requerido atenção especial em virtude da grande toxicidade que representa a espécie Cr(VI). O reflexo disso é o crescente aumento no número de publicações referente à remoção de cromo de soluções aquosa nos últimos anos [3].

A quantificação do cromo é frequentemente realizada por várias técnicas analíticas, dentre elas destacam-se: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Alguns pesquisadores utilizaram diferentes adsorventes para a remoção de cromo e realizaram a quantificação do Cr(VI) em solução através do método

colorimétrico, empregando a difenilcarbazida como reagente complexante [12, 15, 16]. Por outro lado, a concentração de Cr(VI) foi quantificada não só pelo método colorimétrico, mas também por FAAS e a comparação destes resultados sugerem que esta é uma técnica analítica que pode ser aplicada em estudo de adsorção, tendo em vista a similaridade entre os resultados obtidos [30].

A seguir, serão elencadas as metodologias convencionais que, frequentemente, são utilizados para a remediação das áreas contaminadas, bem como suas respectivas vantagens e desvantagens.

3.2. Principais metodologias para remoção de poluentes

Em função da grande preocupação em relação à poluição por elementos-traço, vários métodos convencionais são, frequentemente, empregados para o tratamento das áreas contaminadas, entre elas incluem: precipitação química e eletroquímica [1, 2, 4, 5, 28, 31], redução e oxidação química [1, 28, 31], filtração [1, 28, 3], troca iônica [1, 3, 4, 5, 15, 28, 31], tratamento eletroquímico [1, 5], osmose reversa [2, 3, 31], flotação [31, 32], dentre outros.

Todavia, estes métodos têm demonstrado várias desvantagens que inviabilizam a utilização em larga escala. Dentre as principais desvantagens estão a remoção incompleta do metal, além de exigir equipamentos e sistema de monitoramento caros e, em alguns casos, necessitam de muitos reagentes o que culmina na geração de resíduos tóxicos ou outros produtos que exigem tratamento [1, 31]. No caso da precipitação química que consiste na reação entre um reagente químico e um íon para formar um precipitado insolúvel, requer, antes do descarte, um processo adicional para tratamento do resíduo formado.

Redução química, tratamento eletroquímico e troca iônica podem ser ineficientes ou extremamente caros quando a concentração inicial do elemento-traço está na faixa de 10-100 $mg.L^{-1}$ [33, 34]. Tendo em vista as desvantagens apresentadas por estes métodos convencionais (custo operacional elevado, remoção incompleta do metal, por exemplo), recentemente vários pesquisadores têm estudado o desenvolvimento de tecnologias baratas e mais efetivas para

diminuir a quantidade de resíduo gerado e aumentar a qualidade do efluente tratado [5].

A utilização de resinas de troca iônica é considerada uma das melhores técnicas alternativas, no entanto, não é economicamente viável devido ao alto custo operacional [2].

A Tabela 6 resume os principais métodos que são utilizados com suas respectivas vantagens e desvantagens. É importante refletir que uma metodologia pode se mostrar bastante eficiente para uma determinada análise, porém ineficiente para outra.

A adsorção em carvão ativado, disponível comercialmente, apresenta um principal inconveniente que é o alto preço do carvão e, por esta razão, a produção de adsorvente de baixo custo tem atraído grande atenção dos pesquisadores. Em função não só da grande quantidade de metais que podem ser removidos, mas também da alta eficiência (>99%, conforme Tabela 6) [21], a obtenção de carvão ativado a partir de diferentes materiais facilmente disponíveis com alto valor de carbono e baixo teor de inorgânicos vem sendo constantemente investigada.

Tabela 6. Comparação de diferentes tecnologias para remoção de elementos-traço de efluentes.

Método	Desvantagens	Vantagens
Precipitação Química	Grande quantidade de lodo; Custo operacional extra para eliminação do lodo.	Operação simples, barato, pode remover a maioria dos metais.
Coagulação Química	Alto custo; Grande consumo de produtos químicos.	Sedimentação da lama; Desidratação.
Troca iônica	Alto custo; Menor número de íons metálicos removidos.	Regenareção alta dos materiais; Metal seletivo.
Métodos Eletroquímicos	Alto capital e custos de funcionamento; pH inicial da solução e a densidade da corrente	Metal seletivo; Metais puros podem ser alcançados; Sem consumo de produtos químicos.
Adsorção usando carvão ativado	Custo do carvão ativado; Sem regeneração; Desempenho depende do adsorvente.	Maioria dos metais pode ser removido; Alta eficiência (>99%).
Biossorção	Saturação rápida, potencial limitado para a melhoria do processo biológico, sem potencial para alterar biologicamente o estado de valência do metal.	Baixo custo, alta eficiência, minimização do lodo, regeneração do biossorvente, recuperação do metal.
Filtração por membrana	Elevado custo operacional devido ao entupimento da membrana.	Requer pequeno espaço, baixa pressão, alta seletividade de separação.
Eletrodiálise	Elevado custo operacional devido ao entupimento da membrana e consumo de energia.	Alta seletividade de separação.
Fotocatálise	Longo tempo, limitada aplicação.	Remoção de metais e poluentes orgânicos, simultaneamente; Derivados menos prejudiciais.

Fonte: [21].

Comumente as atenções são voltadas para resíduos sólidos da agricultura como cascas e caroços, madeiras, bagaços [35, 36, 37], com os quais se produz

carvão ativado com sucesso comprovado em testes de laboratório. Um número de materiais crus (lignocelulósico, plásticos, etc.) pode ser usado como precursores para a preparação dos carvões ativados. A capacidade de adsorção do carvão ativado depende não somente de sua área superficial, mas também da presença de grupos funcionais eficientes para o processo de adsorção.

As características de superfície e a estrutura interna do poro do carvão ativado tem um papel importante em processos de adsorção. O carvão ativado é considerado frequentemente como carbono amorfo, na realidade mostra uma estrutura microcristalina muito desordenada onde os microcristais de grafite são orientados aleatoriamente. A desordem que existe entre as camadas de grafite devido à concentração dos defeitos no cristal envolve a ocorrência das aberturas entre os microcristais. Tais aberturas geram os poros e são criadas durante a primeira etapa na preparação do carvão ativado.

3.2.1. Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida, onde o material inicial a ser adsorvido é o adsorbato e o material sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente. Caracteriza-se por ser um método simples que vem sendo bastante estudado para o tratamento de efluentes industriais.

Dependendo do tipo de fases em contato, pode-se considerar este processo nos seguintes sistemas: líquido-gás, líquido-líquido, sólido-líquido e sólido-gás [38, 39, 40, 41]. A adsorção é um fenômeno de superfície que envolve, principalmente, a utilização de forças de superfícies. Alternativamente, pode ser definida como qualquer divisão de espécies químicas entre a fase principal e uma interface ou a acumulação de substância perto da interface [42]. O termo adsorção trata de processos em que as moléculas se acumulam na camada interfacial. Por outro lado, a dessorção descreve o processo inverso [39].

Na adsorção, pode acontecer um efeito chamado de histerese que é consequência das curvas de adsorção e dessorção desviarem uma da outra, ou

seja, quando elas não coincidem. Em tal caso, a isoterma possui uma curva de histerese em que a forma varia de um sistema de adsorção para outro. Curvas de histerese ocorrem principalmente com sólidos mesoporosos onde ocorre a condensação capilar. O material no estado adsorvido é definido como “adsorbato”, mas que, no gás principal ou em fase de vapor antes de ser adsorvido é chamado de “adsortivo”. A penetração pelas moléculas do adsorbato para a fase principal é determinado como adsorção. O termo “sorção” – juntamente com os termos “sorvente”, “sorvato” e “sortivo” – é também usado para denotar tanto a adsorção como a absorção, quando ambos ocorrem [39].

Adsorção física ocorre quando existem ligações interpartículas fracas do tipo Van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente, ou seja, na superfície dos sólidos, existem forças de atração não balanceadas que são responsáveis pela adsorção [38]. Por isso, na maioria dos casos a adsorção física é facilmente reversível. Já o processo de adsorção química ocorre quando ligações interpartículas fortes estão presentes entre o adsorbato e o adsorvente devido à troca de elétrons. As ligações iônicas e covalentes são exemplos de tais forças. Quimissorção é considerada irreversível na maioria dos casos [43, 44]. A diferença básica entre elas é que, no caso da fisissorção a espécie adsorvida (fisissorvida) conserva a sua natureza química, enquanto que durante a quimissorção a espécie adsorvida (quimissorvida) sofre uma transformação, dando lugar a uma espécie distinta [45]. A Tabela 7 mostra uma comparação entre estes dois processos.

Propriedades do adsorbato, tais como peso molecular, concentração, grupos funcionais solúveis no líquido, bem como as propriedades do adsorvente sólido (tais como a distribuição de tamanho de poro e de grupos químicos de superfície, dentre outros) são determinantes para estabelecer uma maior ou menor afinidade do adsorbato pelo sólido adsorvente [46].

Tabela 7. Comparação entre adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção química
• Forças de Van der Waals.	• Ligações químicas.
• Calor de adsorção inferior a 20 $kJ.mol^{-1}$.	• Calor de adsorção superior a 20 $kJ.mol^{-1}$.
• A espécie adsorvida conserva sua natureza.	• A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente.
• A quantidade adsorvida depende mais do adsorbato do que do adsorvente.	• A quantidade adsorvida depende tanto do adsorbato como do adsorvente.
• Especificidade baixa.	• Especificidade elevada.
• Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato.	• A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas.
• Energia de ativação baixa.	• Energia de ativação pode ser elevada.
• Adsorção possível em multicamadas.	• Adsorção no máximo em monocamadas.
• Fácil dessorção.	• A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas.
• Sem dissociação das espécies adsorvidas	• Pode envolver dissociação.
• Rápida, não-ativada, reversível.	• Ativada, pode ser lenta e irreversível.
• Não há transferência de elétrons embora a polarização do sorbato possa ocorrer.	• Transferência de elétrons levando à formação de uma ligação entre o sorbato e a superfície.

Fontes: [9, 44] (adaptado).

3.2.2. Fatores que influenciam o processo de adsorção

O processo de adsorção, seja química ou física, consiste em diversos parâmetros que podem influenciar de forma positiva ou negativa, a depender das condições em que o estudo será realizado. Os fatores que influenciam o processo de adsorção estão relacionados às características do adsorvente, adsorbato, além de características químicas da solução [47]. Dentre os principais destacam-se: interação adsorvente-adsorbato [40, 43], área da superfície do adsorvente [39, 40, 43, 48], tamanho da partícula do adsorvente [39, 40, 43, 46], razão entre o adsorvente e o adsorbato [40], temperatura [21, 40, 43], pH [21, 40, 43, 46, 49], tempo de contato [21, 40, 43, 46, 49], concentração inicial do metal [21, 49], massa do adsorvente [21, 49] e força iônica [21, 41, 46].

Dentre estes fatores, o pH da solução é considerado o mais importante regulador da adsorção, afetando a solução química dos poluentes, a atividade dos grupos funcionais nos biossorvente e a competição com íons que coexistem em solução [41]. No caso da adsorção em material que possui grupos funcionais de superfície com cargas negativas ou positivas, o controle do pH é indispensável, pois os íons H^+ ou OH^- em solução serão atraídos eletrostaticamente para estes grupos e irá influenciar diretamente no adsorção da espécie de interesse.

Portanto, para a adsorção de íons com cargas negativas, por exemplo, o processo será favorecido em pH ácido, pois neste intervalo a disponibilidade de íons H^+ em solução será alta e, consequentemente, ocorre a protonação dos grupos funcionais carregados negativamente, tornando-os favoráveis para que ocorra a atração entre os íons e os grupos funcionais de superfície.

As características do adsorvente, tais como massa e capacidade de interação adsorvente-adsorvato, são importantes parâmetros, pois permitem avaliar a eficiência do processo de adsorção. Além disso, a cinética do processo, ou seja, o tempo necessário para que as duas fases (adsorvente/adsorbato) alcance o equilíbrio, será diretamente afetada pela natureza do adsorvente [25]. A massa do adsorvente está diretamente relacionada com a disponibilidade de sítios disponíveis para a interação com a espécie de interesse.

3.3. Modelos cinéticos

Uma série de processos de adsorção de poluentes tem sido estudada na tentativa de encontrar uma explicação adequada para os mecanismos e cinética destes processos. Com o intuito de investigar os mecanismos de adsorção, vários modelos cinéticos têm sido sugeridos. Diversos modelos tem descrito a ordem da reação do sistema de adsorção baseado na concentração da solução [50]. O mecanismo de adsorção depende das características físicas e/ou químicas do adsorvente, bem como do processo de transferência de massa [7]. Os modelos cinéticos frequentemente citados são: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula [3, 7, 12, 15, 51, 52].

3.3.1. Cinética de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem de Langergren baseia-se no pressuposto de que a taxa de variação de soluto adsorvido com o tempo é proporcional à diferença na capacidade de equilíbrio de adsorção e a quantidade adsorvida [7]. Uma simples análise pode ser feita com a equação de pseudo-primeira ordem apresentada de Langergren apresentada abaixo [50]:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 \, (Q_e - Q_t) \qquad (1)$$

onde Q_e e Q_t ($mg.g^{-1}$) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo *t* (min), respectivamente, e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem.

Após a integração da Equação 1 e aplicação das condições: $Q_t = 0$, quando t = 0 e $Q_t = Q_t$, quando t = t, tem-se:

$$\log \, (Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2{,}303} \, t \qquad (2)$$

Através desta equação na forma linearizada, pode-se encontrar os valores de Q_e e k_1 por meio do gráfico de log (Q_e - Q_t) versus *t*.

3.3.2. Cinética de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida. A expressão matemática é a seguinte:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2\,(Q_e - Q_t)^2 \qquad (3)$$

Após a integração da Equação 3 e aplicação das condições: $Q_t = 0$, quando t = 0 e $Q_t = Q_t$, quando t = t, tem-se:

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e} + k_2\,t \qquad (4)$$

que pode ser escrita seguinte forma:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 {Q_e}^2} + \frac{t}{Q_e} \qquad (5)$$

onde Q_e e Q_t ($mg.g^{-1}$) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo *t* (min), respectivamente, e k_2 ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem.

A capacidade de adsorção no equilíbrio (Q_e) e a constante de segunda ordem (k_2) podem ser determinados experimentalmente a partir da inclinação e interceptação do gráfico de t/Q_e versus *t* [51].

3.3.3. Difusão intrapartícula

Este modelo é usado para explicar o mecanismo de difusão do processo de adsorção [53]. O modelo de difusão intrapartícula pode ser escrito como [7]:

$$q_t = k_{id} t^{0,5} + C \qquad (6)$$

onde K_{id} ($mg\ g^{-1}\ min^{-0,5}$) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula. Se o mecanismo segue o modelo de difusão intrapartícula, o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ deve mostrar uma relação linear [7].

3.4. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é importante para compreender como o adsorvente irá interagir com o adsorbato e não só dar uma ideia da sua capacidade de adsorção, mas também desempenha um papel relevante no entendimento do mecanismo de adsorção. Quando uma massa de um adsorvente e um fluxo de resíduos estão em contato por um tempo suficientemente longo, o equilíbrio entre a quantidade de poluente adsorvido e o restante em solução irá se desenvolver [54]. A fase de superfície pode ser considerada como uma monocamada ou multicamada [55]. As isotermas de adsorção representam a relação entre a quantidade adsorvida por unidade de massa de um adsorvente sólido e a quantidade de soluto remanescente na solução em equilíbrio [10].

As isotermas de adsorção podem apresentar-se de diversas formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, conforme pode ser observado na Figura 1. Elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura [56]. Nota-se que a forma convexa é bastante favorável, pois podem ser obtidas grandes quantidades adsorvidas em baixa concentração do soluto.

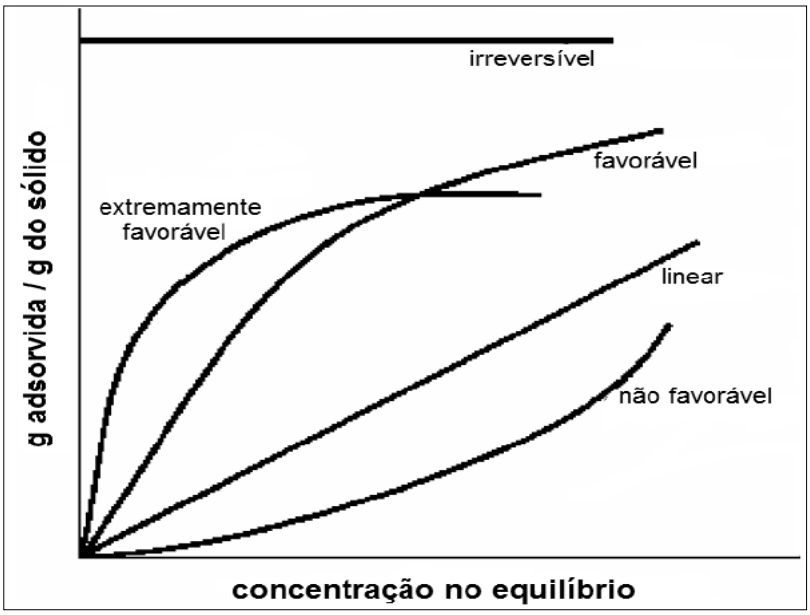


Figura 1. Formas comuns de uma isoterma de adsorção.
Fonte: [55].

Vários modelos de adsorção são apresentados na literatura, entre eles as isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Tempkin e Dubinin-Radushkevich [42], além da isoterma B.E.T (Brunauner, Emmett, Teller) [19].

Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais amplamente utilizados para descrever as isotermas de adsorção [19, 40, 45]. A Tabela 8 traz uma cronologia de alguns modelos de adsorção com os seus respectivos significados.

Tabela 8. Dados históricos de alguns modelos de adsorção.

Data	Nome	Significado
1888	Bemmelen Boedocker Freundlich	A chamada equação empírica de Freundlich foi primeiramente proposta por van Bemmelen. É conhecida na literatura como equação de Freundlich, porque Freundlich teve grande importância para sua popularização e uso.
1911	Zsigmondy	Descobriu o fenômeno da condensação capilar. Este fenômeno é descrito pela equação de Kelvin para poros cilíndricos, com uma largura de poro na faixa de 2-50 nm.
1914	Teoria Potencial de adsorção Eucken-Polanyi	O conceito básico desta teoria inclui o potencial de adsorção e da curva característica de adsorção, que são independentes da temperatura.
1918	Langmuir	Derivado pela primeira vez um conceito claro de monocamada de adsorção, formado em superfície sólida energeticamente homogênea (estudo cinético). A afirmação proposta por Langmuir aplicada a quimiossorção e com algumas restrições, a fisiossorção. Os estudos de Langmuir de adsorção de gás pela superfície levaram à formulação de um tratamento geral e o estudo da cinética de reação sobre superfícies. Langmuir verificou que a catálise de superfície é geralmente percebida por quimiossorção, e ele interpretou a cinética de reação de superfície em termos de sua equação de monocamada.

Tabela 8. Continuação.

1932	Langmuir é agraciado com o Prêmio Nobel	Em 1932, Langmuir foi agraciado com o Prêmio Nobel de Química por “suas descobertas e pesquisas no campo da química de superfície”.
1938	B.E.T	O marco para o desenvolvimento da ciência de adsorção foi a equação da isoterma de multicamada proposta por Brunauner, Emmett e Teller em 1938. Esta teoria foi precedida por dois trabalhos importantes de Brunauner e Emmett em 1935 e 1937 que, pela primeira vez, foram bem sucedidos na determinação – através da isoterma de adsorção de seis diferentes gases – da área de superfície de um catalisador de amônia de ferro sintético.
1940	BDDT	Brunauner, Deming, Deming e Teller propôs parâmetros ajustáveis de equação em que as forças de condensação capilar eram tidas em conta.
1946	Dubinin – Radushkevich	Propôs a teoria do preenchimento do volume de microporos (TVFM). Esta abordagem baseia-se na teoria potencial de adsorção introduzida por Eucken e Polanyi.

Fonte: [39].

3.4.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de adsorção de Langmuir descreve a superfície como homogênea assumindo que todos os sítios de adsorção tem igual afinidade pelo adsorbato e que a adsorção em um local não afeta a adsorção em um local adjacente [2, 19, 45, 55]. A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada, sendo muito utilizada em aplicações catalíticas por causa de sua simplicidade e por servir como ponto de partida para muitas formulações de expressões cinéticas [56]. O modelo é restrito às seguintes hipóteses [56]:

- ✓ As moléculas adsorvem e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados;

- ✓ Cada sítio pode acomodar apenas uma espécie adsorvida satisfazendo a regra da monocamada;

- ✓ A energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície adsorvente e não depende de outras espécies em sítios vizinhos.

A equação de Langmuir pode ser escrita conforme descrito nas Equações 7 e 8:

$$q_e = \frac{Q^o\, b\, C_e}{1 + b\, C_e} \quad \text{(Forma não linear)} \tag{7}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^o\, b} + \frac{1}{Q^o} C_e \quad \text{(Forma linear)} \tag{8}$$

onde q_e é a quantidade do soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente ($mg.g^{-1}$), C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato ($mg.L^{-1}$), Q^o é a capacidade de adsorção da monocamada ($mg.g^{-1}$) e *b* é a constante relacionada com a energia livre de adsorção [19].

A equação de Langmuir inicialmente derivada a partir de estudos cinéticos foi baseada no pressuposto de que na superfície do adsorvente existe um número definido e energeticamente equivalente de sítios de ligação, em cada um dos quais uma molécula de gás perfeito pode ser adsorvido. A ligação aos sítios de ligação pode ser tanto física ou química, mas deve ser suficientemente forte para impedir o deslocamento da molécula adsorvida ao longo da superfície. Portanto, a adsorção localizada foi assumida como sendo distinta da adsorção não localizada, em que as moléculas adsorvidas podem mover ao longo da superfície. Porque a fase principal é constituída por um gás ideal, interações laterais entre as moléculas do adsorbato foram negligenciadas. Na superfície energeticamente homogênea do adsorvente uma fase de superfície como uma monocamada é então formada [39].

A afirmação proposta por Langmuir tentou estender sua abordagem teórica para explicar a heterogeneidade do adsorvente sólido e o caráter de multicamadas da adsorção. Ele notou que um dos pressupostos fundamentais de sua teoria, que se refere à homogeneidade da superfície do adsorvente não se justifica em muitos

casos. As superfícies da maioria dos sólidos são energeticamente heterogêneas, pois os sítios de adsorção são distribuídos sobre níveis energeticamente diferentes [39].

3.4.2. Isoterma de Freundlich

Ao contrário do modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich traduz a heterogeneidade dos sítios da superfície e considera que nem todos os sítios são equivalentes.

O modelo de Freundlich sugere monocamadas adsorvidas, em que a interação de moléculas adjacentes é adsorvida e a distribuição de energia é heterogênea devido à diversidade de sítios de ligação e a natureza dos íons metálicos adsorvidos [45]. Este é um modelo empírico usado para descrever a adsorção em sistemas aquosos, também foi usado para explicar os fenômenos observados na adsorção de fenol em materiais de baixo custo [55], além de descrever o equilíbrio na superfície heterogênea e não assume capacidade de monocamada [19]. A equação de Freundlich é descrita nas Equações 9 e 10:

$$q_e = K_F {C_e}^{1/n} \text{ (Forma não linear)} \quad (9)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \text{ (Forma linear)} \quad (10)$$

onde q_e é a quantidade do soluto adsorvido por unidade de massa do carvão ativado ($mg.g^{-1}$), C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato ($mg.L^{-1}$), K_F é um indicador constante da capacidade de adsorção relativa do adsorvente ($mg.g^{-1}$) e a constante *1/n* indica a intensidade da adsorção [19].

Esse modelo descreve um processo reversível e não fica restrito à formação de uma monocamada. Sendo assim, assume-se que um aumento na concentração do adsorbato provoca um aumento na quantidade adsorvida sobre a superfície do adsorvente. Teoricamente, usando essa expressão, uma quantidade infinita de adsorção pode ocorrer [56].

3.5. Biossorção

O conceito de “biossorção” é multidimensional e tem evoluído ao longo das últimas décadas. As dificuldades com a definição do termo “biossorção” estão relacionadas com a existência de diversos mecanismos, o biossorvente utilizado, fatores ambientais e a presença ou ausência de processos metabólicos no caso de organismos vivos. O termo “biossorção” tem sido usado por diferentes autores para uma grande variedade de processos, incluindo bioadsorção, bioabsorção e biossorção por biomassa viva ou morta, bioacumulação, dentre outros [41]. Trata-se de um processo relativamente novo que tem se confirmado como muito promissor na remoção de contaminantes de elementos-traço [32].

Biossorção é a remoção de materiais (compostos, metais, etc.) por biomassa inativa, não viva (materiais de origem biológica) devido a “altas forças atrativas” presentes entre os dois. Não só vivo, mas também morto (metabolicamente inativo), materiais biológicos tem sido procurado para remover íons metálicos. Verificou-se que grupos funcionais de superfície oferecem certas forças de atração para íons metálicos e proporciona uma alta eficiência para sua remoção [57].

Sorção é um processo físico-químico através do qual uma substância torna-se atraída à outra. Apesar do prefixo “bio” que denota o envolvimento de materiais de origem biológica, biossorção é um processo físico-químico que pode ser simplesmente definido como a remoção de substância de solução por material biológico. Este processo, portanto, envolve uma fase sólida (biossorvente) e uma fase líquida (solvente: normalmente a água) contendo espécies dissolvidas para serem sorvidas (sorbato) devido à grande afinidade do sorvente pelas espécies do sorbato [41]. O sorbato é atraído pelo sólido e capturado por diferentes mecanismos, o processo continua até atingir o equilíbrio entre os íons capturados e os íons dissolvidos [9].

Uma variedade de mecanismos está envolvida na remoção de diversas substâncias a partir de soluções aquosas. No entanto, a maior parte de investigações com biossorção tem sido realizada com metais e elementos relacionados, incluindo actinídeos, lantanídeos e vários radioisótopos destas substâncias. Cerca de 75 % de elementos na Tabela Periódica são classificados

como metais e quase todos eles têm recebido atenção em relação à biossorção. As únicas exceções, talvez, são elementos altamente móveis de baixa toxicidade, como por exemplo, K^+ e Mg^{2+} [41].

Toxicidade do metal e importância como um poluente, seja radioativo ou valioso, são as principais razões que determinam os metais de interesse para a biossorção. Alguns dos metais estudados mais difundidos são poluentes ambientais fundamentais, como por exemplo, chumbo, cobre, mercúrio, cádmio, cromo, arsênio, dentre outros [41].

O mecanismo pelo qual atuam os biossorvente é muito similar ao do carvão ativado e a troca iônica. Porém, na biossorção, a adsorção de elementos-traço ocorrem na biomassa de organismos tanto vivos como mortos, dentre os quais, microorganismos (bactérias, microalgas, fungos, actinomicetos), macroalgas, macrófitos aquáticos, subprodutos agrícolas, incluindo muitos outros tipos de biopolímeros. A remoção do metal pode ocorrer via complexação, coordenação, quelação, troca iônica, adsorção e/ou precipitação inorgânica [41, 58]. A Figura 2 ilustra uma aproximação conceitual da remoção de elementos-traço através da biossorção.

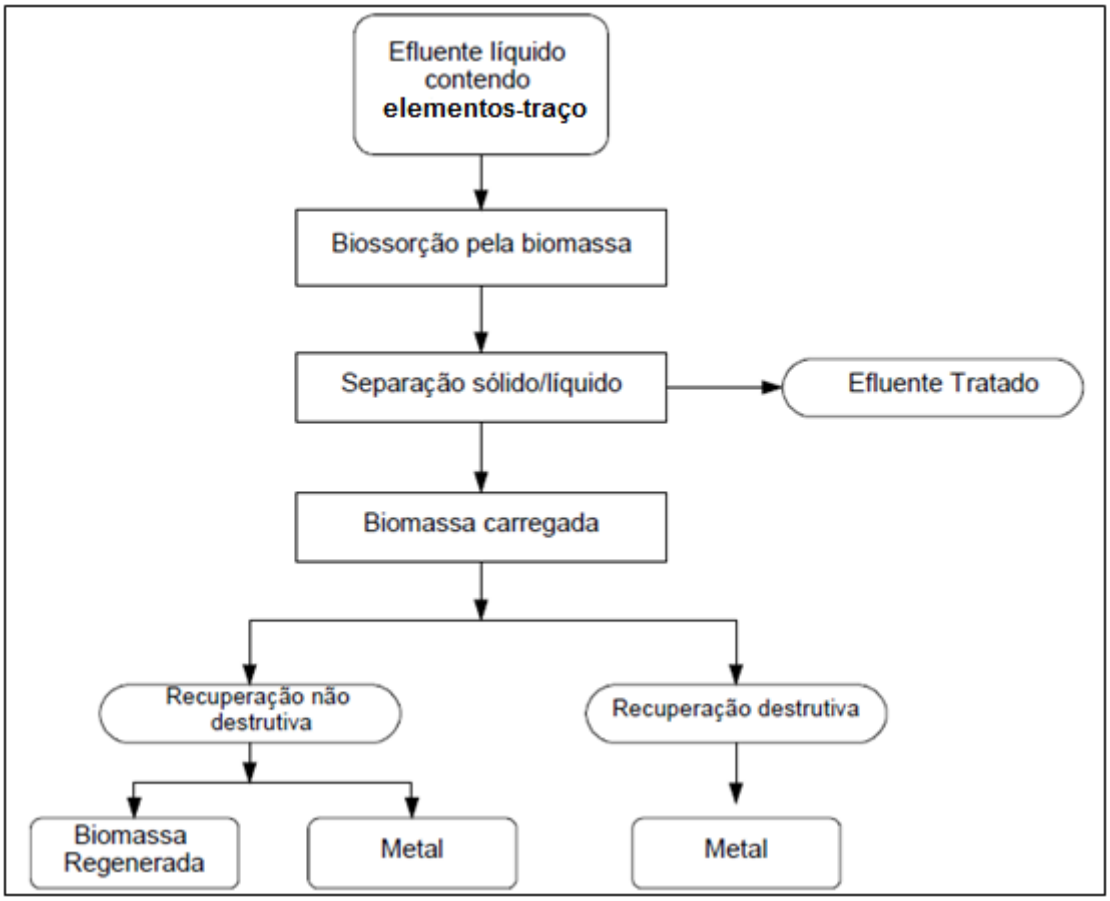


Figura 2. Esquema resumido da adsorção de elementos-traço em solução aquosa por biomassa.
Fonte: [58]

As alterações que ocorrem entre materiais biológicos e os íons das espécies metálicas podem ser classificadas em duas principais categorias [9, 19]:

- Bioacumulação: processo que envolve o metabolismo, portanto, depende de energia da biomassa, que deve estar ativa;
- Biossorção: processo passivo, não envolve energia metabólica de transporte, onde a captura é realizada mesmo estando a biomassa inativa, é independente da energia.

Toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal e microbiana, é definida como biomassa, incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais e artificiais [9]:

✓ Biomassa natural: produzida na natureza, sem intervenção humana;

- ✓ Biomassa produzida: Cultivada com o propósito de obter um material para transformá-lo em um produto comercializável;

- ✓ Biomassa residual: gerada como subproduto de atividades antropogênicas, tais como: processos agropecuários e processos fermentativos.

Além do tipo e da forma química do sorbato, alguns fatores físico-químicos determinam geralmente o desempenho da biossorção [41]. Na Tabela 9 são citados fatores e suas respectivas características que afetam o processo de biossorção. Algumas vantagens em relação a outras técnicas são sugeridas por alguns pesquisadores [16, 57]:

- ✓ Os materiais podem ser encontrados facilmente como resíduos ou subprodutos e quase sem custo de uma grande variedade de fontes;
- ✓ Não há necessidade de nutrientes dispendiosos para o crescimento das células;
- ✓ O processo é independente de limitações fisiológicas de células vivas;
- ✓ Uma grande variedade de condições operacionais (pH, temperatura, concentração do metal) é possível devido à natureza não-viva do biomaterial;
- ✓ O processo é muito rápido, o material se comporta como uma resina de troca iônica e a carga do metal é muito elevada;
- ✓ As condições do processo não estão limitadas pela biomassa viva;
- ✓ Processo é reversível e o metal pode ser dessorvido, portanto a reciclagem do material é possível;
- ✓ Lodo químico ou biológico é minimizado.

No entanto, existem algumas desvantagens, tais como [57]:

- ✓ Independente do valor do metal, ele deve ser dessorvido do material para ser novamente utilizado;
- ✓ As características do biossorvente não podem ser biologicamente controladas.

Tabela 9. Fatores que afetam o processo de biossorção.

Fator	Características
Ph	O pH da solução é o mais importante regulador da adsorção, afetando a solução química dos poluentes, a atividade dos grupos funcionais nos biossorventes e a competição com os íons que coexistem na solução.
Força Iônica	A força iônica da solução, quando aumentada, reduz a remoção de poluentes pela competição com o adsorbato por sítios de ligação biossorvente.
Concentração inicial do poluente	Quando a concentração inicial da solução aumenta, aumenta a quantidade de poluentes biossorvidos por unidade de massa do biossorvente, mas diminui a eficiência de remoção.
Efeito de interferência de outros poluentes	Efeitos de outros poluentes incluindo a competição por sítios de ligação ou outras interferências. O aumento da concentração de poluentes concorrentes irá reduzir a remoção do poluente alvo. No entanto, a carga do cátion da biomassa pode aumentar a biossorção de outro cátion devido aos efeitos de tamponamento do pH.
Natureza do biossorvente	Natureza do biossorvente e disponibilidade de sítios de ligação, pré-história de crescimento e tratamento, a modificação química ou física, dosagem e tamanho são de grande importância para o desempenho do processo.
Temperatura	A temperatura, que geralmente aumenta a capacidade de remoção através do aumento da atividade de superfície e energia cinética do adsorbato, mas também pode danificar a estrutura física do biossorvente.
Agitação	O aumento da velocidade de agitação em sistemas aquosos apropriados aumenta a taxa de remoção do poluente por minimizar a resistência de transferência de massa, mas pode danificar a estrutura física do biossorvente.

Fonte: [41] (Adaptado)

3.5.1. Reaproveitamento de resíduos da agroindústria

Os resíduos da agroindústria tem atraído grande atenção, pois além de serem obtido em grandes quantidades e sem custos, o seu reaproveitamento evita problemas de acumulação no meio ambiente. Com potencial para aplicação como adsorventes de baixo custo, os resíduos sólidos irão proporcionar uma dupla vantagem na redução da poluição (redução do acúmulo no meio ambiente e utilização no tratamento de contaminantes).

A preocupação com o meio ambiente conduz à viabilização de projetos que levam à sustentabilidade do sistema de produção industrial. A indústria de alimentos produz uma série de resíduos com potencial para ser reutilizado. Estudo utilizando resíduos industriais do processamento de alimentos tem sido realizado com objetivo de aproveitamento destes. Com isso, minimiza-se o impacto ambiental destes tipos de indústrias na região onde estão situadas e ainda agrega-se valor aos produtos no mercado [59].

A geração de resíduos está associada ao desperdício no uso de insumos, às perdas entre a produção e o consumo, e aos materiais que, gerados ao longo da cadeia agroindustrial, não possuem valor econômico evidente. Estima-se que, em média, de 20% a 30% da safra de grãos, de frutas e de hortaliças colhidas no Brasil sejam desperdiçados no caminho entre a lavoura e o consumidor [60].

O Brasil é conhecido por seu grande potencial de produção de recursos renováveis tais como produtos agrícolas, florestais e resíduos como o bagaço de cana-de-açúcar, a palha de arroz, a de trigo, a casca de aveia e as aparas de madeiras. A produção de resíduos agroindustriais é de aproximadamente 250 milhões de toneladas/ano [61].

Os resíduos que são produzidos na agroindústria tanto de origem vegetal (frutas, oleaginosas, fibrosas, madeireiras, etc.) quanto de origem animal (laticínios, avicultura de corte, aquicultura, etc.) apresentam em suas composições diferentes constituintes, que possibilitam muitas oportunidades de agregação de valor, através do potencial de valorização destes resíduos [60], conforme pode ser visto na Figura 3.

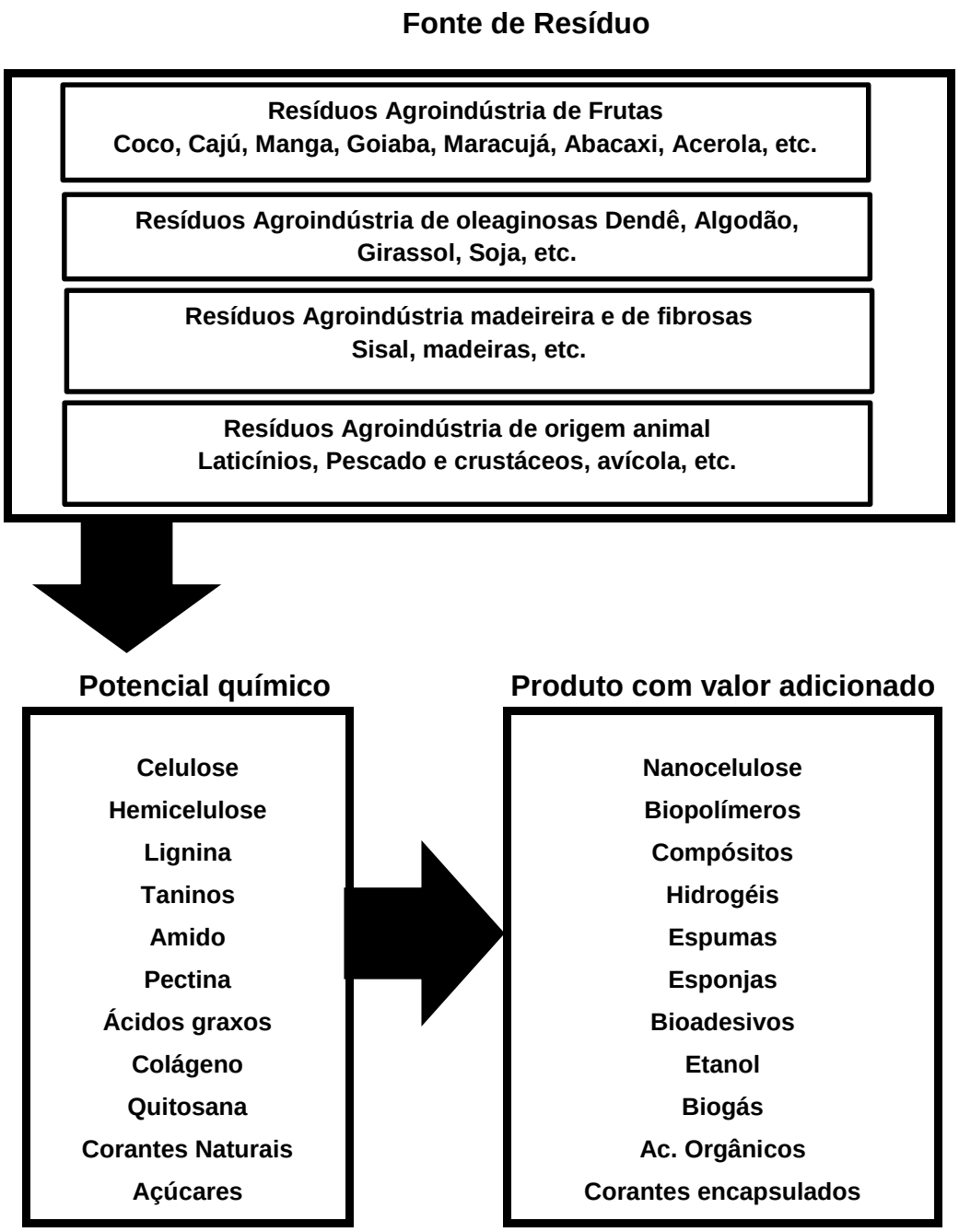


Figura 3. Potencial de valorização de resíduos agroindustriais de origem vegetal e animal.
Fonte: [60] (adaptado).

Os resíduos da agroindústria são constituídos de lignina, celulose, hemicelulose, lipídeos, proteínas, açúcares, água, substrato lignocelulósico e muitos outros compostos possuindo uma grande variedade de grupos funcionais [12, 52, 57], sendo estes resíduos matérias-primas lignocelulósicas mais abundantes na natureza [62].

A celulose é um polímero linear formado por unidades de glicose que contém até 15.000 unidades de β-D-glicoses unidas por ligações glicosídicas β-1,4 carbono-carbono e por ligações de hidrogênio intramoleculares (ligações entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas adjacentes) [56]. A imagem da estrutura química da celulose é mostrada na Figura 4.

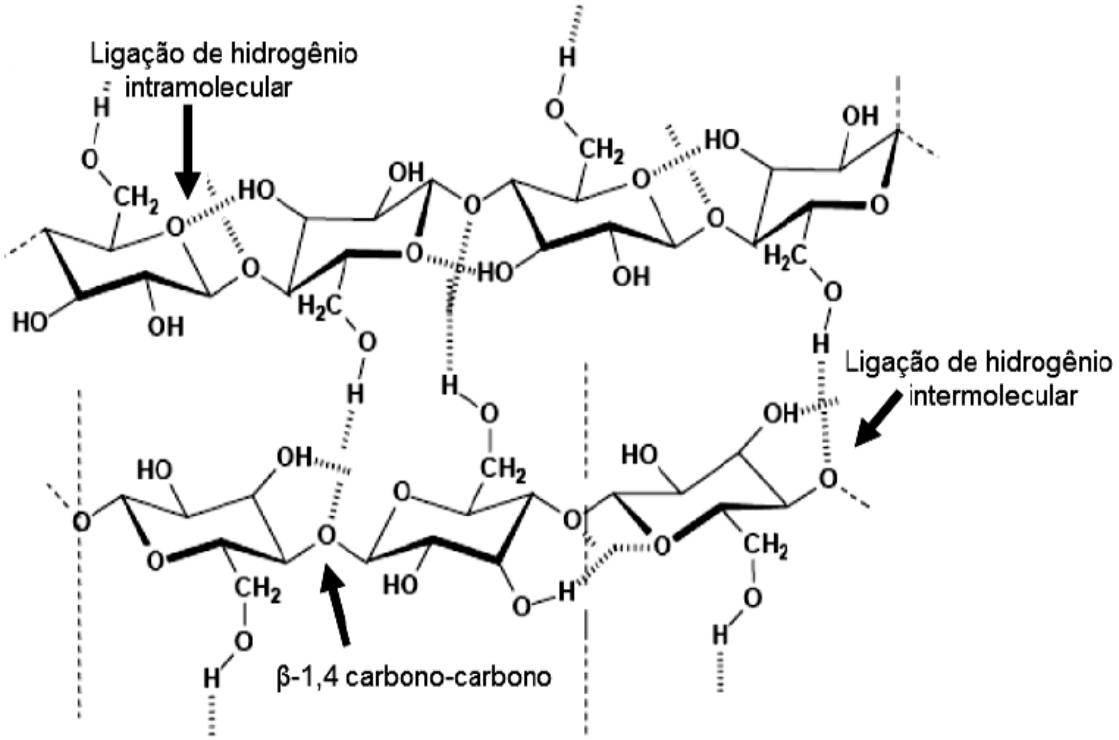


Figura 4. Estrutura química da celulose.
Fonte: [56].

A hemicelulose compreende os polissacarídeos não celulósicos presentes na biomassa e consiste em cadeias ramificadas de açúcares, cujas unidades incluem principalmente aldopentoses, como xilose e arabinose, e aldohexoses, como glicose, manose e galactose, como apresentado na Figura 5.

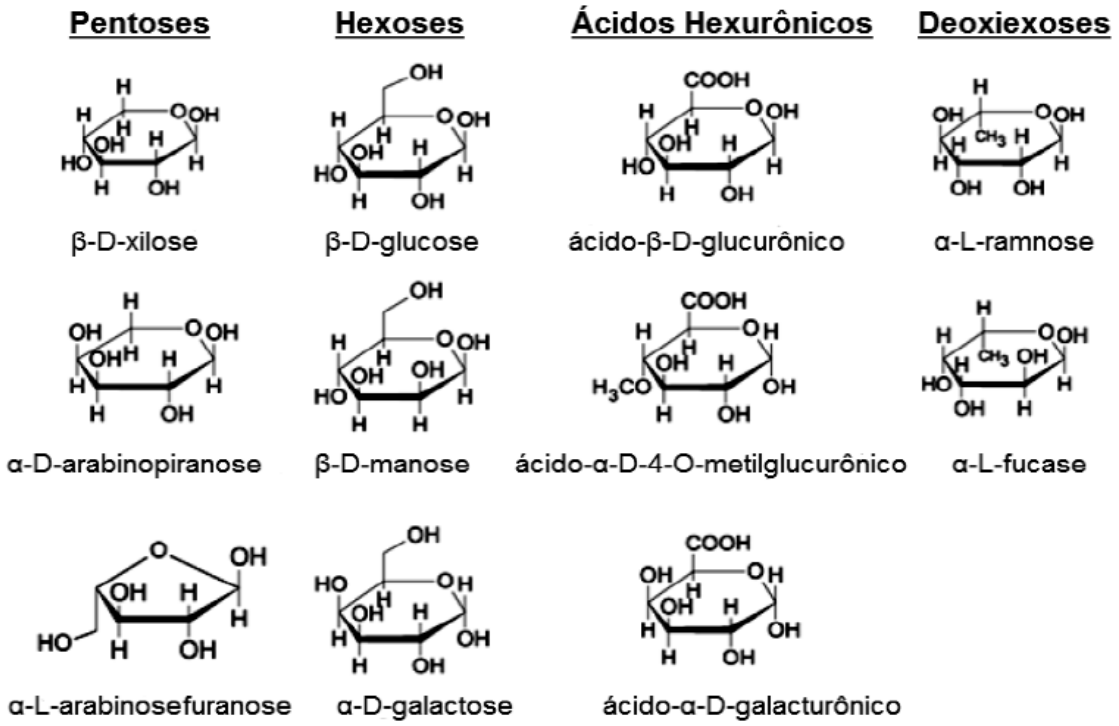


Figura 5. Componentes da fração de hemicelulose.
Fonte: [56].

A lignina é um polímero ou macromolécula de natureza química totalmente diferente da celulose e da hemicelulose. Pode ser representada como um polímero heterogêneo, amorfo e não está relacionada a moléculas simples de açúcar. Esta macromolécula é formada pela polimerização de três diferentes monômeros: álcool sinapílico, álcool coniferílico e álcool cumárico, como mostrado na Figura 6.

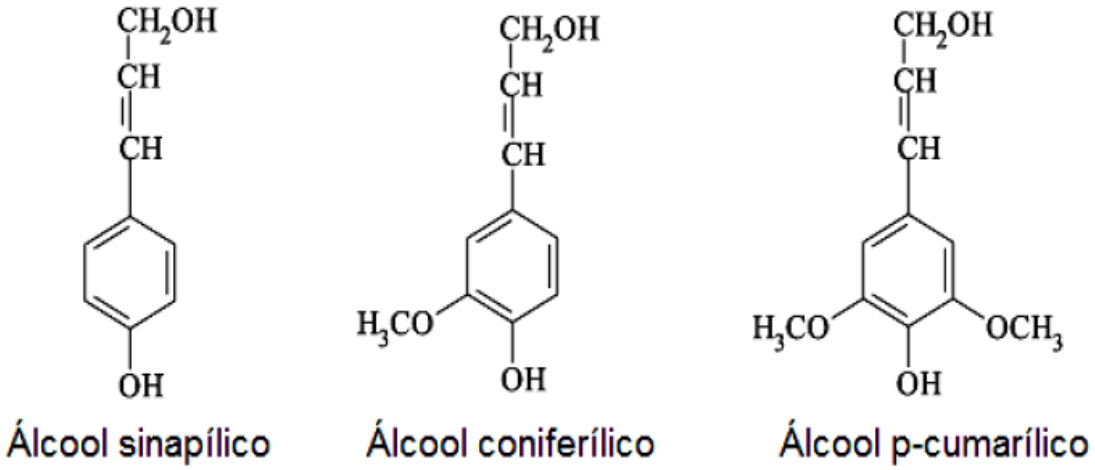


Figura 6. Precursores primários da lignina.
Fonte: [56].

A Figura 7 apresenta séries históricas de geração de materiais lignocelulósicos no Brasil, somando uma massa gerada de 606 milhões de toneladas [62].

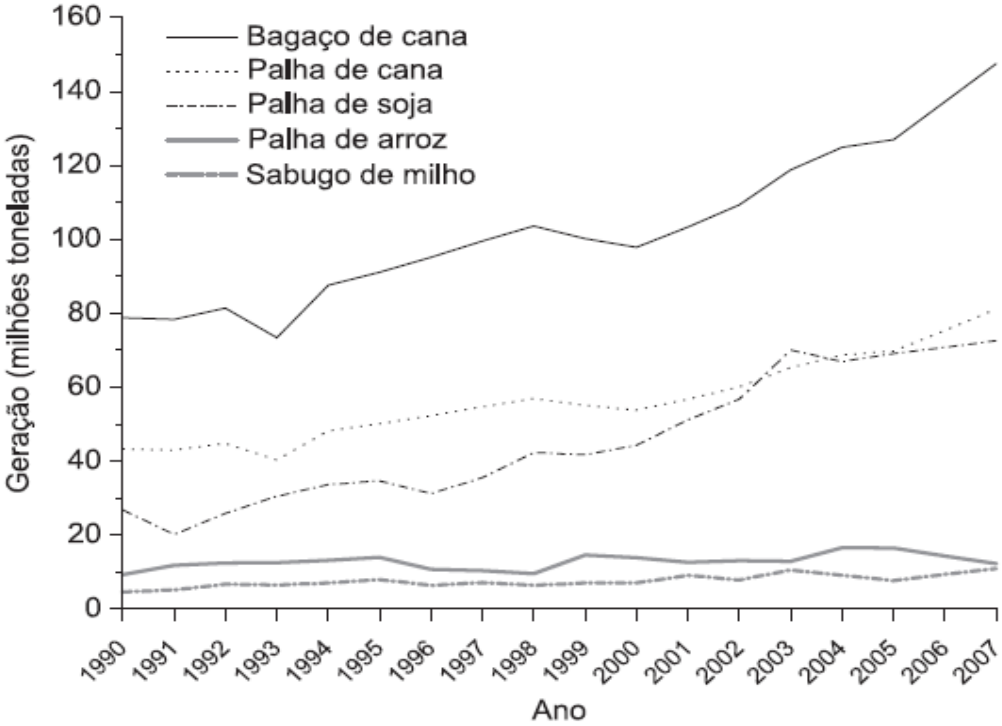


Figura 7. Série histórica de geração de resíduos lignocelulósicos no Brasil.
Fonte: [62].

A Figura 7 destaca a crescente geração de vários resíduos lignocelulósicos no Brasil no período de quase duas décadas. A literatura tem reportado vários adsorventes que foram desenvolvidos para remoção de cromo hexavalente, tais como: caroço de azeitonas, serragem, folhas de pinheiro, cascas de amêndoa, folhas de cactos, carvão vegetal utilizado, casca de avelã, carvão vegetal da casca do coco, casca de banana, alga verde, resíduos de maçã, levedura de cerveja, resíduos da palha do arroz, dentre outros [13, 15, 52].

As principais vantagens dos métodos alternativos, como por exemplo, a biossorção, sobre os métodos convencionais de tratamento incluem: baixo custo, alta eficiência, minimização de lodo químico e biológico, não requer nutriente

adicional, regeneração do biossorvente e possibilidade de recuperação do metal [10].

3.6. Adsorventes de baixo custo

A maioria dos distintos tipos de biomassa, como algas, microalgas marinhas, fungos, bactérias, plantas; além de cascas, sementes e caroços de frutas tem a capacidade de adsorver metais, pois podem ser adsorventes potenciais devido às suas características físico-químicas e baixo custo. Esses materiais geralmente possuem vários compostos orgânicos (lignina, celulose e hemicelulose) com grupos polifenólicos que podem ser úteis para a adsorção por diferentes mecanismos [48]. A Tabela 10 ilustra algumas biomassas residuais que podem ser utilizadas na produção de biossorventes de baixo custo.

Tabela 10. Classificação de resíduos que pode ser utilizados como biossorventes.

	Tipo de Resíduo
Florestais	Cascas, serragem, cavacos e restos de plantações (galhos, raízes).
Agrícolas	Casca de polpa de vegetais, cascas e pó de grãos secos e resíduos de safra.
Industriais	Polpa e cascas de frutas, subprodutos de diferentes indústrias fermentativas (leveduras).
Urbanos	Rejeitos domésticos urbanos e Lixo orgânico.

Fonte: [9] (adaptado)

Adsorvente de baixo custo também pode ser definido como um produto secundário ou resíduo da indústria que necessita de custo adicional antes da eliminação. Alguns resíduos de indústrias e operações agrícolas, materiais naturais e bioadsorventes representam adsorventes alternativos potencialmente econômicos [48]. Desta forma, os resíduos da agroindústria podem ser considerados como adsorventes de baixo custo em função da grande disponibilidade na natureza e por dispensar várias etapas de tratamento.

A literatura tem reportado a utilização de vários resíduos como adsorventes de baixo custo para a remoção de diversos poluentes de efluentes e apresenta muitas características atraentes, especialmente na redução de custos para a eliminação destes resíduos, contribuindo assim, para a proteção ambiental [19, 38, 57], além de minimizar o acúmulo de grande quantidade dos mesmos no meio ambiente.

Embora a quantidade de dados disponíveis na literatura sobre o uso de adsorventes de baixo custo tenda a aumentar, ainda existem várias condiçoes que precisam ser investigadas e/ou otimizadas, sendo as principais: seleção e identificação do adsorvente para que se alcance o máximo de remoção, o baixo custo deve estar atrelado com a eficiência de remoção, a recuperação do adsorvente melhora a viabilidade econômica do processo e, por último, as variáveis usadas durante o processo de adsorção devem ser levadas em consideração ao analisar o potencial de adsorventes de baixo custo [38].

A capacidade de adsorção destes materiais lignocelulósicos pode ser atribuída não só pela disponibilidade de sítios ativos na superfície do material, mas também à grande quantidade de grupos funcionais que participam do processo de ligação/atração. Os grupos funcionais presentes na biomassa são moléculas de grupos acetamido, carbonilo, fenólico, polissacarídeos estruturais, amido, amino, grupos sulfidrilo, álcool e ésteres. Estes grupos têm afinidade para complexação de metais. Alguns biossorventes são não-seletivos e ligam-se com uma grande variedade de elementos-traço sem prioridade específica, enquanto que outros são específicos para determinados tipos de metais, dependendo da sua composição química [10].

A eficiência na remoção de elementos-traço por adsorventes de baixo custo, especialmente os produzidos a partir de resíduos da agroindústria, foi testado e teve sua eficiência comprovada em diversas pesquisas. Vários pesquisadores utilizaram uma variedade de biossorventes para a remoção de Cr, Cu, Ni, Pb, Cd, As e Hg [5, 10, 19]. A Tabela 11 reporta os resultados da utilização de vários adsorventes de baixo custo na remoção de cromo.

Tabela 11. Descrição de trabalhos realizados por vários pesquisadores usando resíduos de baixo custo da agroindústria para a remoção de cromo.

Resíduo agrícola	Metal	Resultados (% de remoção)
Biomassa de aveia	Cr (III), Cr (VI)	> 80%
Serragem de jacarandá indiano tratado com formaldeído	Cr (VI)	62 – 86 %
Serragem de faia	Cr (VI)	100 %
Bagaço quimicamente tratado	Cr (VI)	50 – 60 %
Casca do arroz tratado com formaldeído	Cr (VI)	88,88 %
Cinza	Cr (VI)	96 – 98 %
Farelo de trigo	Cr (VI)	> 82 %
Fibras da casca do coco	Cr (VI)	> 80 %
Carvão ativado granular comercial (C2 & C3) e carvão ativado de resíduo da indústria de açúcar (C1)	Cr (VI)	93 – 98 % C1 > C2 >C3
Casca de eucalipto	Cr (VI)	Quase 100 %
Pó das folhas de Neem (*Azadichta indica*)	Cr (VI)	> 96 %
Serragem de seringueira	Cr (VI)	60 – 70 %
Bagaço pré-tratado com NaOH e CH_3COOH	Cr (VI), Ni (II)	90 %, 67 %
Cinza modificada	Cr (VI)	67 %
Carvão ativado de bagaço (carbonização e gaseificação)	Cr (VI)	Remoção significativa do metal
Bagaço de cana-de-açúcar, sabugo de milho, óleo de jatrofa.	Cr (VI)	Até 97 %
Farelo de arroz *in natura*	Cr (VI), Ni (II)	40 – 50 %

Fonte: [10] (adaptado).

Além dos resíduos da agroindústria, outros materiais também podem ser usados como precursores para a obtenção de adsorventes de baixo custo e tem eficiência comprovada. Dentre eles estão quitosana, zeólitas, argila, cinzas, carvão, óxido natural, etc. [19, 63, 64].

Na literatura, outros pesquisadores têm reportado resultados de pesquisas em que adsorventes de baixo custo foram utilizados para a remoção de elementos-traço. A Tabela 12 resume o tipo de biossorvente utilizado e os resultados obtidos, principalmente, para estudos de remoção de cromo hexavalente e outros elementos através de diferentes biomassas.

Tabela 12. Aplicação de adsorventes de baixo custo para a remoção de elementos-traços.

Tipo de material	Espécie removida	Resultados	Referências
Casca de amendoim tratada com H_2SO_4 concentrado	Cr (VI)	Quase 90 % de remoção	[2]
Bagaços de soja	Cr (VI)	Quase 90 % de remoção	[65]
Derivados da produção de cerveja	Cr (VI)	Quase 60 % de remoção	[66]
Sementes de tamarindo	Cr (VI)	Mais de 90 % de remoção	[67]
Algas marrom tratada com HCl	Cr (VI)	Mais de 85 % de remoção	[7]
Caroço de azeitonas	Cr (III), Cr (VI)	Remoção de 90 % de Cr (III) e remoção maior que 80 % para Cr (VI)	[13]
Farelo de trigo	Pb (II)	Mais de 95 % de remoção	[8]
Casca e polpa da Laranjeira-de-osage (*Maclura Pomifera)*	Cr (VI)	Casca: remoção de 78 %. Polpa: remoção de 88 %	[68]
Pó da casca de coco verde	Cr (III), Cr (VI) e Cd	Remoção de 90 %, 86 %, e 99 %, respectivamente	[9]
Pó da folha de berinjela	Pb (II)	Remoção de até 96 %	[48]

Fonte: (Autor)

3.6.1. O caroço de cajá

O Brasil figura como um dos maiores produtores de frutas do mundo, com uma diversidade de espécie bastante ampla, a qual é favorecida pelo solo fértil e clima favorável nas diferentes regiões do país. Cada região apresenta características, tais como tipo de solo e clima, que viabiliza o cultivo de determinada espécie. Muitas espécies são consumidas *in natura* ou processadas na forma de polpas de frutas, doces, sorvetes, etc. O cultivo muitas vezes é baseado na agricultura de subsistência ou até mesmo em nível de exportação.

O cajá (*Spondias spp.*) é uma espécie que se encontra dispersa nas regiões tropicais da América, África e Ásia, sendo no Brasil encontrada, principalmente, nas regiões Norte e Nordeste. O fruto, assim como a seriguela, pertence à família *Anacardiaceae*, o cajá é também chamado de cajá-mirim ou taperebá no Brasil. Um grande inconveniente dessa espécie é a altura da planta, que pode atingir 30 m. Os frutos possuem uma coloração amarela brilhante, contendo uma pequena camada de polpa ao redor de um caroço volumoso [69].

Na região sudeste da Bahia, a cajazeira é encontrada como árvore usada para sombreamento permanente do cacaueiro e, também, como produtora de frutos que servem como importante fonte de renda adicional para o produtor. Os frutos da cajazeira são muito apreciados pelo excelente sabor de sua polpa. Além disso, apresentam boas características agroindustriais como rendimento de polpa de 56 % em média e suas características químicas, como Brix de 13º, que é uma escala que mede a quantidade estimada de açúcares em sucos de frutas. A polpa de cajá está entre as mais comercializadas na região [70].

Nesta região, as cajazeiras são encontradas principalmente em áreas de cultivo de cacau, entre os paralelos 14º e 16º, numa faixa de 100 km a partir do litoral. A maior concentração se dá, portanto, nos municípios onde há exploração de cacau: Ilhéus, Itabuna, Camacã, Pau Brasil, Uruçuca, Ibicaraí, Ipiaú, dentre outras. As cajazeiras são mais raras no Recôncavo Baiano e no norte do Espírito Santo [71]. A Figura 8 mostra algumas imagens da cajazeira e dos frutos.

A altura das cajazeiras dificulta a colheita dos frutos da planta, desse modo, os cajás maduros desprendem-se da planta e caem. Na queda, muitos frutos se

danificam ao se chocarem com galhos ou mesmo com solo. Desse modo, a colheita, mesmo no chão, deve ser feita pelo menos duas vezes ao dia, para preservar a qualidade. Devido a problemas de colheita, condições de acesso e transporte, estima-se que menos de 30% da produção de cajá seja aproveitada, atualmente, para o consumo humano [72].

Como citado anteriormente nas Tabelas 11 e 12, resíduos provenientes da agroindústria como casca e polpa de laranja, sementes de tamarindo, farelo de trigo, sabugo de milho, dentre outros, tiverem sua eficiência satisfatória na remoção de contaminantes de diversos efluentes. Vale ressaltar que, na literatura consultada são inexistentes registros da utilização tanto de biossorvente quanto de carvão ativado preparado a partir do resíduo oriundo do processamento do cajá.

i – Cajazeira, Itabuna, BA.

ii – Folha, flores e frutos da cajazeira.

iii – Frutos da cajazeira.

iv – Frutos e endocarpos da cajazeira.

Figura 8. Imagem da cajazeira (*Spondias spp.*) e das principais partes.
Fonte: [71] (adaptado).

A produção de adsorventes alternativos para a remoção de contaminantes é bem documentada na literatura e constitui-se numa técnica muito promissora para a minimização da contaminação ambiental, tendo principalmente características como baixo custo, pois os resíduos podem ser facilmente encontrados, não requer a utilização de reagentes e equipamentos caros. O cajá, por sua vez, tem uma característica peculiar, que é o caroço bastante volumoso favorecendo, teoricamente, a obtenção de um material com potencial para ser utilizado como adsorvente.

As características físico-químicas das frutas de uma determinada espécie variam conforme o fator genético, a localidade, a época de colheita, o estágio de maturação além de tratos culturais [71].

4. PARTE EXPERIMENTAL

O trabalho foi desenvolvido no Centro de Pesquisa em Química (CEPEQ) e no Laboratório de Química Analítica (LQA), ambos localizados na Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), *campus* de Itapetinga e Jequié – BA, respectivamente. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

4.1. Reagentes utilizados e respectiva procedência

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13. Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho.

Reagente	Procedência
Ácido Bórico P.A.	F. Maia
Ácido clorídrico P.A.	F. Maia
Ácido nítrico P.A.	F. Maia
Ácido Sulfúrico P.A.	Merk
Cloreto de Potássio P.A.	Synth
Clorofórmio P.A.	Merk
Dicromato de potássio P.A.	Labsynth Prod. Para laboratórios LTDA.
Hidróxido de sódio P.A.	F. Maia
Metanol P.A.	Merk
Solução padrão de Cr(VI) – Atomic Spectroscopy Standard	Fluka Analytical
Sulfato de Cobre P.A.	Panreac
Sulfato de Sódio P.A.	Panreac

4.2. Equipamentos utilizados e respectiva procedência

Na Tabela 14 são mencionados todos os equipamentos utilizados neste trabalho com suas respectivas marcas/modelo e na Tabela 15 encontram-se descritos os parâmetros operacionais do FAAS.

Tabela 14. Equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho.

Equipamento/Modelo	Marca
Agitador em orbital – Modelo 109	Ethik – Ethiktecnology
Balança Analítica AX 200	Shimadzu
Centrífuga BE 5000	Bio Eng
Centrífuga X1000rpm	Centribio
Espectrômetro Spectrum UATR TWO	Perkin Elmer
Espectrômetro de Absorção Atômica – AANALYST 200/AA200	Perkin Elmer
Estufa – Modelo Q316M	Quimis
Evaporador Rotativo - modelo MA 120	Marconi
Medidor de pH – Modelo G 400 AS	Quimis
Moinho de Facas	Pallmann OS
Mufla 3P-S 3000	EDG
Termobalança (DTA)	Shimadzu DTG 60-A
Termobalança (TG)	Shimadzu TGA-50

Tabela 15. Parâmetros operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama para determinação de Cr.

Parâmetros	Valores
Comprimento de onda (nm)	357,87
Corrente (mA)	4,0
Altura do queimador (mm)	13,5
Abertura da fenda (nm)	1,0
Vazão do acetileno (L min^{-1})	2,5
Vazão do ar (L min^{-1})	10,0
Vazão de aspiração do nebulizador (mL min^{-1})	5,0

4.3. Obtenção e tratamento do resíduo do cajá

Os resíduos do cajá foram cedidos por uma empresa de produção de polpa de frutas localizada na região Sudoeste da Bahia. O resíduo do cajá inclui os caroços e cascas. As cascas e fragmentos da polpa foram desprezados.

Os resíduos ainda úmidos foram levados ao laboratório e, então, lavados com água deionizada para separação dos caroços e estes foram secos ao sol, depois peneirados para retirada completa de resíduos da polpa.

4.4. Obtenção do biossorvente a partir resíduo do cajá

Após etapa anterior, os caroços do cajá foram secos em estufa com circulação de ar da marca Marconi por 24 horas e moídas em moinho de facas com 2 mm de abertura. Para os ensaios de adsorção, o resíduo foi peneirado para obtenção de granulometria menor (Peneira padrão ABNT – 18 mesh), conforme pode ser visualizado na Figura 9.

Figura 9. Pó do caroço do cajá.
Fonte: (Autor)

O procedimento realizado para obtenção e caracterização do biossorvente está descrito no fluxograma ilustrado na Figura 10.

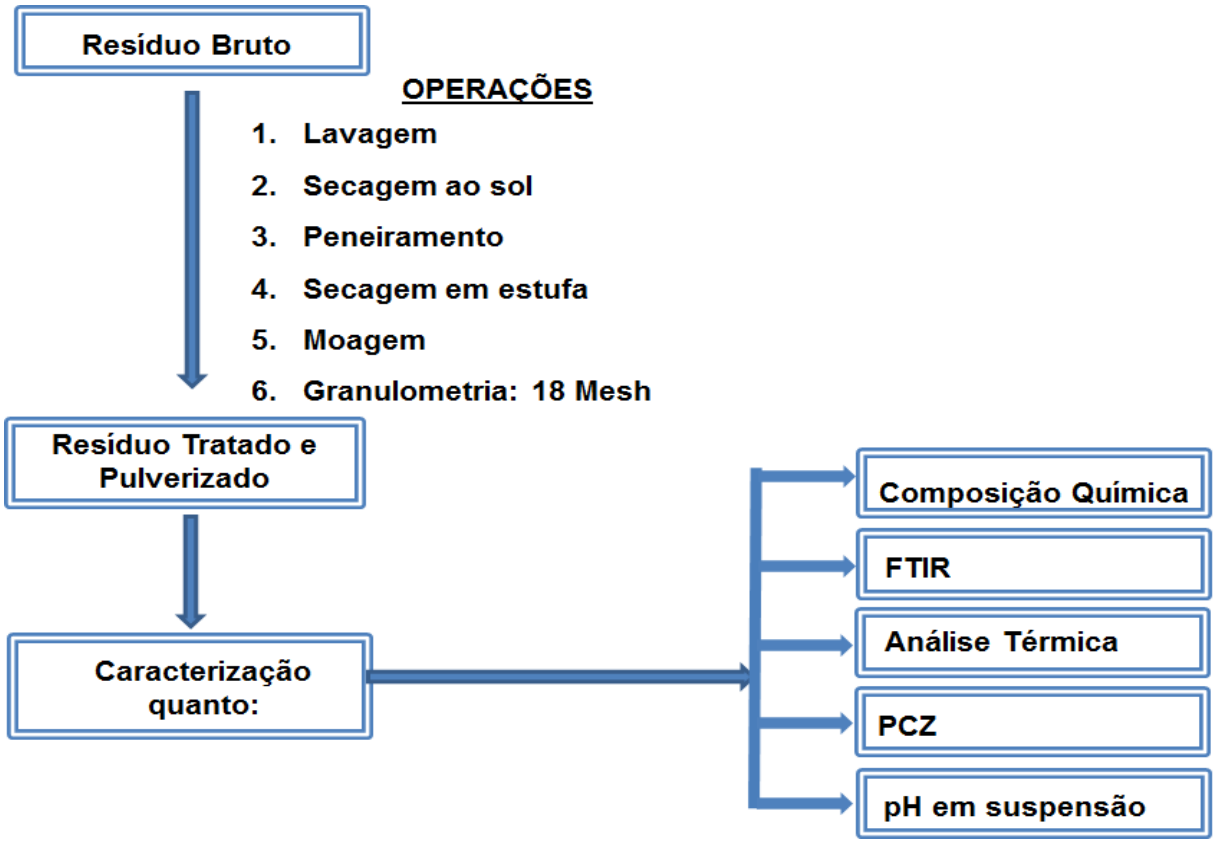


Figura 10. Fluxograma do procedimento desenvolvido para obtenção do biossorvente a partir do caroço do cajá.

Com o objetivo de identificar o material obtido, foi criada uma nomenclatura que será utilizada nas fases subsequentes deste trabalho. Assim, ao se referir ao termo “biossorvente proveniente do caroço do cajá” será utilizado o acrônimo BCC.

4.5. Caracterização da amostra *in natura*

4.5.1 Composição química do pó do caroço do cajá

A composição química do BCC foi determinada a partir da quantificação dos principais constituintes químicos presentes na estrutura da biomassa. Nesse sentido, foram quantificados os teores de umidade, lipídeos, cinzas, proteína bruta e carboidratos totais. Para determinação do teor lipídeos foi adotada a metodologia descrita por Bligh & Dyer [73] e as demais medidas foram conduzidas de acordo com as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz [74]

(i) Umidade

A determinação da umidade das amostras foi conduzida utilizando o método gravimétrico. Um cadinho de porcelana foi previamente calibrado e seco em estufa de marca Quimis a 105 ºC por três horas. Então foram pesados 2,00 g do BCC e transferidos para o cadinho. O cadinho com a amostra foi levado à estufa a 105 ºC durante 24 horas, resfriado e depois pesado, sendo o resultado expresso em porcentagem (%) [74].

(ii) Lipídeos

Para análise de lipídeos foi utilizado o método proposto por Bligh e Dyer [73]. Esse método utiliza a mistura de três solventes: clorofórmio, metanol e água. A amostra foi misturada com o metanol e clorofórmio que estavam numa proporção formando uma só fase com a amostra. Adicionou-se mais clorofórmio e água promovendo a formação de duas fases distintas, uma de clorofórmio, contendo lipídios, e outra de metanol mais água, contendo substâncias não lipídicas. A fase do clorofórmio com a gordura foi isolada e, após a evaporação do clorofórmio em

Evaporador Rotativo MARCONI modelo MA 120, obteve-se a quantidade de gordura por pesagem.

(iii) Cinzas

O teor de cinzas foi avaliado colocando-se o cadinho remanescente da determinação de umidade em mufla a 600 ºC. Após o período de 6 horas o cadinho foi retirado e pesado [74].

(iv) Proteína

A concentração de proteína bruta foi determinada através do método Kjeldahl. Para a solução digestora foram utilizados solução de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) acrescida de sulfato de sódio e sulfato de cobre. Após a digestão, as amostras foram alcalinizadas mediante a adição de solução de hidróxido de sódio a 50% e destiladas em digestor TECNAL. Frascos de Erlenmeyer contendo ácido bórico receberam a solução destilada, então, titulada com solução de ácido clorídrico 0,1 $mol.L^{-1}$ [74].

(v) Carboidratos totais

O teor de carboidratos totais foi obtido pela diferença entre o total da massa da amostra (100%) e os teores de proteína, lipídeos, umidade e cinzas, segundo a metodologia AOAC [75].

4.5.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi importante para identificação dos grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. Os espectros foram obtidos antes e após os ensaios de adsorção, através de um Espectrômetro Spectrum UATR TWO – Faixa espectral de 4000 a 450 cm^{-1}, Perkin Elmer. Assim, uma pequena quantidade do BCC, antes a após a adsorção, foi levada ao equipamento para obtenção dos espectros.

4.5.3. Análise Térmica

Foram obtidas curvas de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) desde a temperatura de 25 ºC até 1000 ºC.

4.5.3.1. Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas TG foram obtidas em uma Termobalança (Shimadzu TGA-50), com razão de aquecimento de 10 ºC.min^{-1} sob atmosfera dinâmica de ar, com massa aproximadamente de 5 mg em cadinho de platina no intervalo de temperatura de 25 – 1000 ºC. As curvas TG das amostras foram obtidas para verificar o perfil da decomposição térmica.

4.5.3.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)

As medidas de DTA foram conduzidas em um equipamento da Shimadzu DTG 60-A. Os experimentos foram realizados nas seguintes condições de operação: Taxa de aquecimento 10 °C.min^{-1}, vazão de nitrogênio gasoso 50 mL.min^{-1}, desde a temperatura de 25 ºC até 1000 °C.

4.5.4. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do material possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos” [76]. Para determinação do PCZ foram misturados 50 mg do BCC com 50 mL de solução aquosa com diferentes valores de pH na faixa de 1,0 à 12,0, variando de uma unidade, e realizou-se a medida do pH final. O PCZ foi determinado na faixa onde se observou o efeito tampão, ou seja, onde o pH não variou. Plotando o gráfico de pH final versus pH inicial, o PCZ

correspondente à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

4.5.5. Determinação do pH em suspensão

O pH em suspensão foi determinado pesando-se em um béquer uma massa de 0,1g do BCC que posteriormente foi colocada em contato com 10mL de água deionizada, então a mistura foi aquecida por cerca de 5 minutos e deixada resfriar até a temperatura ambiente, em seguida foi adicionada à mistura mais 10mL de água deionizada e por fim foi medido o pH em suspensão [77].

4.6. Capacidade de adsorção do BCC

Os experimentos de adsorção foram realizados (em triplicata) para se estimar a capacidade de adsorção do BCC. Assim, massas apropriadas do BCC foram pesadas em balança analítica diretamente em tubos falcon de 50 mL e, em seguida, 25 mL da solução de Cr(VI) com concentração de 50 $mg.L^{-1}$ e pH ajustado previamente foi adicionado aos respectivos tubos. Todos os tubos foram levados para uma mesa agitadora (shaker) à temperatura ambiente. A capacidade de adsorção do BCC, Q_e (mg do metal/g do biossorvente) foi determinado usando-se a Equação 11 [15]:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \qquad (11)$$

onde C_o e C_e ($mg.L^{-1}$) são a concentração inicial e final da solução de Cr(VI), respectivamente; m (g) é a quantidade de biossorvente e V (L) é o volume da solução de Cr(VI). A capacidade de remoção de Cr(VI) pelo biossorvente também pode ser expressa em termos de porcentagem, conforme Equação 12 [12]:

$$\text{Remoção } (\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \text{ X } 100 \qquad (12)$$

O fluxograma esquemático do procedimento experimental desenvolvido para a avaliação do processo de adsorção dos íons Cr(VI) da solução aquosa através BCC é demonstrado na Figura 11.

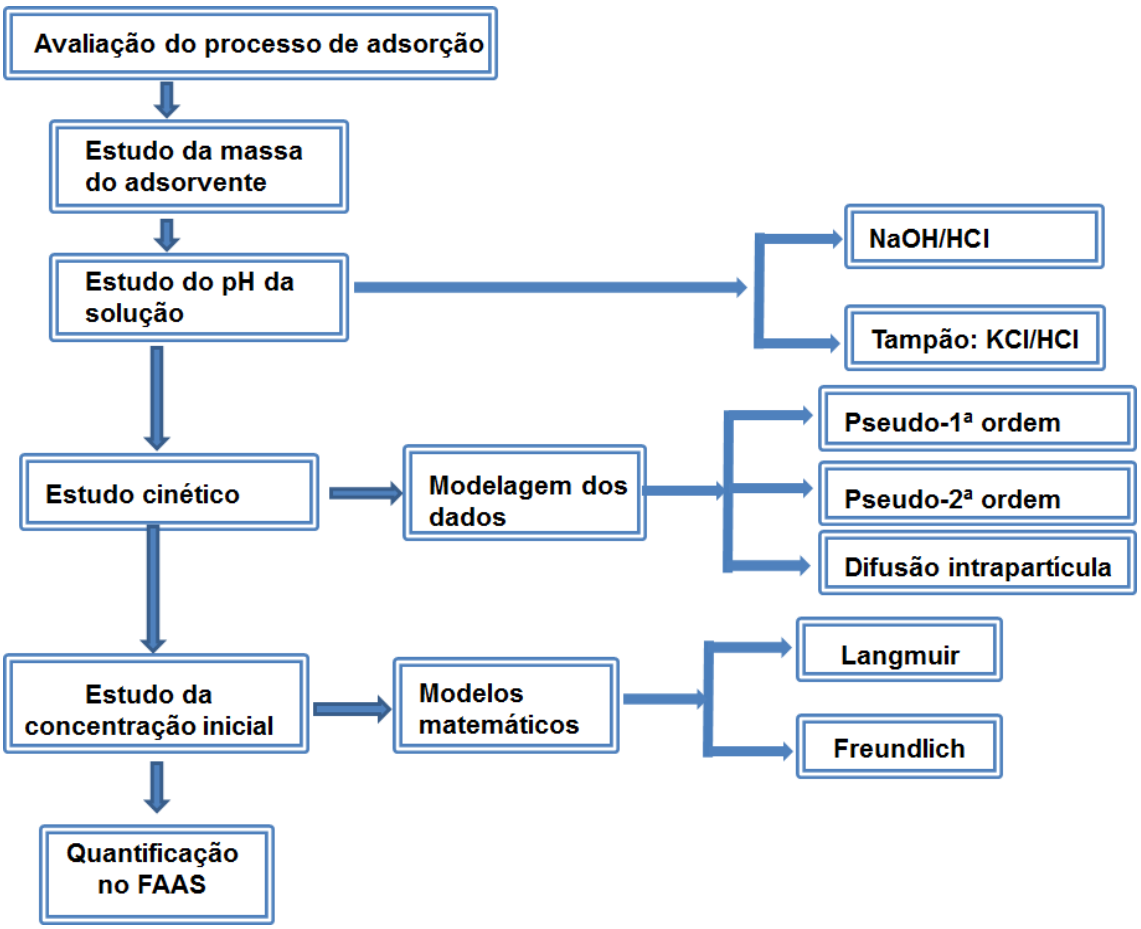


Figura 11. Fluxograma do procedimento experimental desenvolvido para a avaliação do processo de adsorção.

4.7. Ensaios de adsorção: otimização de parâmetros experimentais.

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando o BCC obtido conforme procedimento descrito anteriormente. Desta forma, a partir da diluição de uma solução padrão de Cr(VI) (*Atomic Spectroscopy Standard - Fluka Analytical*) de concentração inicial de 1000 $mg.L^{-1}$ foi preparado inicialmente uma solução de Cr(VI) a 50 $mg.L^{-1}$ para utilização nos estudos subsequentes.

Conforme descrito no tópico 3.2.2, vários fatores podem influenciar o processo de adsorção. Assim, fatores como massa do adsorvente, pH, tempo de contato entre o biossorvente e a solução do metal e a concentração inicial do metal foram investigados para a obtenção dos melhores parâmetros. Para realização dos

ensaios foram utilizados tubos falcon de 50 mL. Todos os estudos foram realizados, em triplicata, e em temperatura ambiente.

4.7.1. Efeito da massa do adsorvente na adsorção de Cr(VI)

O estudo da massa do adsorvente foi realizado através da adição de distintas do BCC. Assim, foram investigadas as seguintes massas: 0,0500; 0,1000; 0,2000; 0,3000; 0,4000; 0,5000; 0,6000 e 0,7000 g. Desta forma, as respectivas massas foram pesadas numa balança analítica diretamente nos tubos falcon e em seguida adicionado 25 mL da solução do metal com uma concentração de 50 $mg.L^{-1}$. O pH da solução foi ajustado à 2,44 através da adição de pequenas quantidade de NaOH e HCl, ambos na concentração de 0,1 $mol.L^{-1}$. Logo após os tubos foram levados para uma mesa agitadora e a solução ficou em contato com os adsorventes por 1 hora. Após este tempo, as soluções filtradas e levadas imediatamente para a quantificação no FAAS da concentração de cromo na solução sobrenadante.

4.7.2. Efeito do pH na adsorção de Cr(VI)

A partir da massa que promoveu a obtenção dos melhores resultados de adsorção na etapa anterior, os ensaios foram repetidos variando o pH da solução, monitorando com o auxílio de um pHmetro digital, sendo o ajuste de pH realizados com as soluções de NaOH e HCl descritas no procedimento anterior. Os valores de pH investigados foram: 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 10. Em cada pH, a solução permaneceu em contato com o BCC durante 1 hora e em seguida foram realizadas as medidas no FAAS para observação da massa adsorvida em cada etapa de análise. Para efeito de comparação, os valores de pH mais importantes para o estudo (1,5; 2,0 e 3,0) foram repetidos com o ajuste com a solução tampão KCl/HCl 1,0 $mol.L^{-1}$.

4.7.3. Estudo cinético

Após a otimização dos parâmetros anteriores, foi investigado também o tempo necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção. As soluções contendo os adsorventes permaneceram sob agitação à temperatura ambiente em períodos de 10; 20; 30; 40; 60; 80; 100; 120; 140; 160 e 180 minutos. Em cada intervalo de tempo foram realizadas as medidas no FAAS. Este estudo teve por finalidade determinar o tempo necessário em que as duas fases (adsorvente⁄adsorbato) atingem o equilíbrio.

4.7.4. Efeito da concentração inicial da solução do metal

Também foi determinada a concentração da solução inicial do metal. Desta forma, 25 mL da solução de Cr(VI), pH igual a 2,0 foi adicionado à massa adotada nas seguintes concentrações: 10; 20; 50; 80; 100; 150; 200; 250 e 350 $mg.L^{-1}$. O tempo em que o BCC ficou em contato com a solução foi obtido no procedimento anterior (120 minutos).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do Biossorvente

5.1.1. Composição Química

O conhecimento da composição química da biomassa é muito importante para identificar os possíveis grupos funcionais responsáveis pela adsorção do metal. Vale ressaltar que os resíduos da agroindústria são constituídos de lignina, celulose, hemicelusose, lipídeos, proteínas, açúcares, água, substrato lignocelulósico e muitos outros compostos possuindo uma grande variedade de grupos funcionais [12, 52, 57].

Os resultados da composição química do BCC estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Composição Química da biomassa.

Parâmetros	Pó do caroço do cajá*
Umidade (%)	9,150 ±0,280
Lipídios (%)	1,004 ± 0,168
Cinzas (%)	0,450 ± 0,040
Proteínas (%)	15,690 ± 0,990
Carboidratos totais (%)	73,706 ± 0,712

*Valores expressos em médias ± desvio-padrão.

De acordo com os resultados de composição química para os parâmetros analisados, verificou-se que os teores de umidade e cinzas foram baixos, e dessa forma, pode-se inferir que o BCC é um bom material carbonáceo com potencial para ser utilizado como precursor na produção de carvão ativado, pois sua composição é basicamente formada por material lignocelulósico. A presença de proteína, gordura e

carboidratos sugere que o material em estudo poderá ser um bom adsorvente considerando a disponibilidade de grupos funcionais importantes como carboxilas e hidroxilas. Esses grupos funcionais podem promover ligações interpartículas fracas do tipo Van der Waals entre as espécies em solução de íons Cr(VI) e o adsorvente.

5.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

5.1.2.1. Espectro obtido antes do processo de adsorção

O espectro FTIR obtido para o BCC antes do processo de adsorção do metal é apresentado na Figura 12.

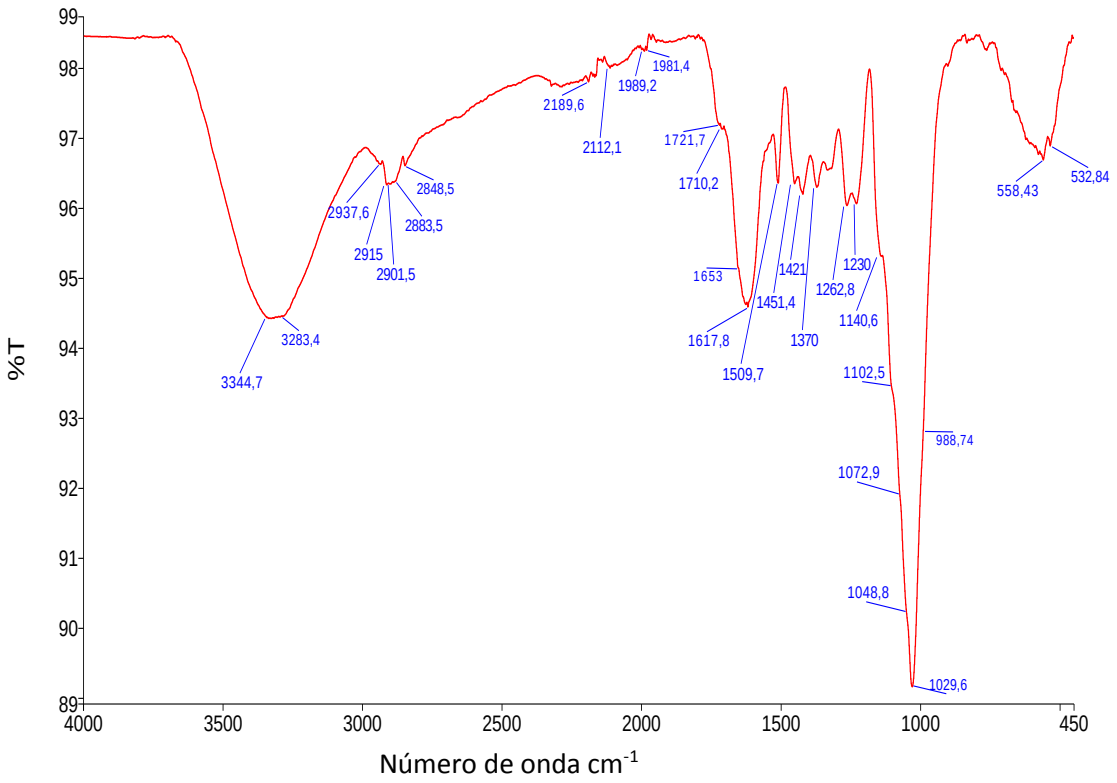


Figura 12. Espectro no infravermelho da biomassa antes da adsorção

O espectro de FTIR foi importante para identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. Notou-se uma banda larga centrada

em torno de 3300 cm^{-1} que pode ser atribuída aos estiramentos da ligação O-H (álcool, fenol e ácido carboxílico) devido à interações inter e intramoleculares como consequência de deformações de ligações de hidrogênio e/ou estiramentos N-H associados à presença de grupos amino [4, 13, 16], tendo em vista a presença de proteínas na composição química da biomassa (Tabela 16). Esta banda também pode ser atribuída aos estiramentos intermoleculares de ligações O-H proveniente de componente celulósico presente na biomassa [78], levando em consideração que este componente é frequentemente encontrado em resíduos da agroindústria [12, 57]. Verificou-se também bandas de pequena intensidade em torno 2915 cm^{-1} o que pode indicar a presença de estiramento C-H do grupo CH_2 referente ao componente lipídico da amostra, além de ser um indicativo da presença de lignina. A banda que aparece em 1617 cm^{-1} é característica de estiramentos vibracionais da carbonila (estiramento de C=O em COO^-) [3] que, em amidas alifáticas saturadas sem substituintes no nitrogênio e quando estão envolvidas em ligações de hidrogênio, podem aparecer nesta região [79]. Pode também estar associado a vibrações de estiramento de ligação C=C de compostos derivados do benzeno e outros aromáticos. No caso da amostra em estudo, é possível que a referida banda seja referente às vibrações de estiramento da ligação C=O da carbonila, que faz parte da estrutura das proteínas e dos ácidos graxos da fração lipídica. É possível observar a presença de bandas de pouca intensidade na região 1430-1360 cm^{-1} que é um indicativo da presença de deformação angular no plano da ligação O-H. Desta forma, a presença de fenol é representada pela banda próximo de 1370 cm^{-1} que pode ser relacionada à Ar(OH) [3, 80]. A banda em 1370 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de ligações CH em celulose e hemicelulose [78]. As absorções em 1260 cm^{-1} e 1230 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento C-O de fenol [80], ligação simples carbono-oxigênio em ácido carboxílico ou vibrações de estiramento O-C em fosfato ésteres [28]. A banda intensa e relativamente larga que aparece em 1030 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-O de grupos alcoólico [79, 81]. Pode também ser atribuída à presença de estiramentos da ligação C-O em compostos lignocelulósicos [78]. Esta banda justifica ainda não só o grande teor de

carboidratos totais, evidenciado na composição química (ver Tabela 16), mas também a presença de ligninas na biomassa.

As bandas que foram evidenciadas a partir da análise do espectro FTIR é possível sugerir que o Cr(VI) poderá ser adsorvido através de atrações eletrostáticas em função da presença de grupos funcionais presentes na superfície da biomassa, tais como grupos OH e COOH [3, 13, 68], além de grupos amino [28].

5.1.2.2. Espectro obtido após do processo de adsorção

O espectro FTIR obtido a partir do BCC após o processo de adsorção do metal é apresentado na Figura 13.

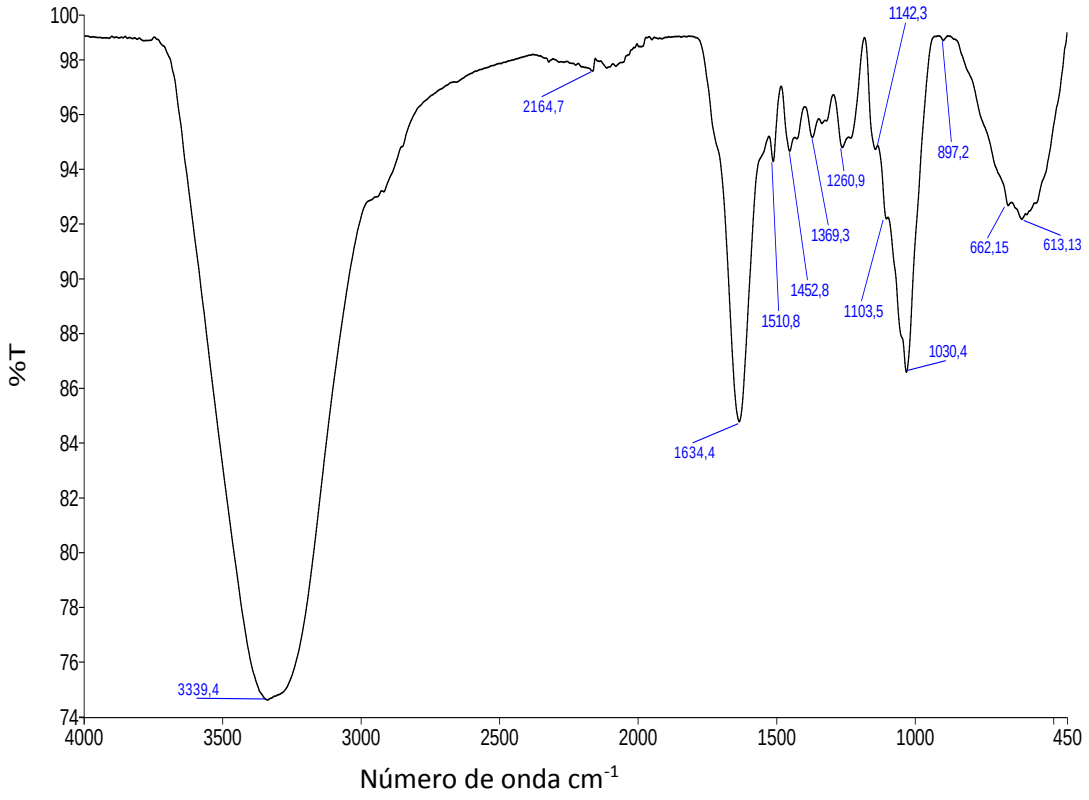


Figura 13. Espectro no infravermelho da biomassa após a adsorção de Cr(VI).

A análise do espectro FTIR do biossorvente após o processo de adsorção do Cr(VI) permite inferir que não há diferença significativa entre a maioria das bandas apresentadas antes e depois da adsorção do metal.

Os espectros de FTIR do BCC, antes e após a adsorção de cromo, apresentadas nas Figuras 12 e 13, respectivamente, denotam que as principais bandas são preservadas, no entanto, algumas perturbações, tais como a diminuição da transmitância e mudança no número de onda, foram evidenciadas. Estas perturbações podem ser atribuídas à interação do metal com o adsorvente. Uma análise minuciosa dos dois espectros permite verificar que as bandas em torno de 3300 cm^{-1}, 1620 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} na biomassa, após a adsorção, tiveram diminuição na transmitância em relação à biomassa antes da adsorção. Na Tabela 17 é possível observar a presença das principais bandas presentes na superfície da biomassa antes e após o processo de adsorção.

Tabela 17. FTIR com principais grupos funcionais presentes na biomassa e respectivos comprimentos de onda de absorção.

Número de onda (cm^{-1})		**Grupos funcionais**
Biomassa antes da adsorção	**Biomassa após adsorção de Cr(VI)**	
3344	3339	Estiramento de ligação –OH e –NH (fenol, álcool ou ácido carboxílico) ou estiramentos de ligação –OH em celulose.
2915	2915	Estiramento de ligação –CH em CH_2.
1617	1634	Estiramento C=O ou vibrações de estiramento C=C em aromáticos.
1420/1370	1420/1370	Deformação angular no plano de –OH.
1370	1370	Ligações –CH em celulose e hemicelulose.
1260/1230	1260/1230	Estiramento –C-O de fenol.
1030	1030	Estiramento –C-O de grupos alcoólicos ou ligações –C-O em compostos lignocelulósicos.

Fonte: (Autor)

A partir da Tabela 17 é possível reportar que a banda em 3344 cm^{-1} deslocou-se para frequência mais baixa (3339 cm^{-1}), enquanto que a banda em 1617 cm^{-1} deslocou-se para frequência mais alta (1634 cm^{-1}).

Na literatura, trabalhos em que foram utilizados vários biossorventes para a adsorção de cromo hexavalente em soluções aquosas apresentam comportamentos similares com os obtidos neste trabalho, ratificando que grupos carboxílicos e amino podem ser os principais grupos envolvidos na adsorção deste metal [3, 13, 81].

5.1.3. Análise Térmica: Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Os resultados de Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) estão ilustrados nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

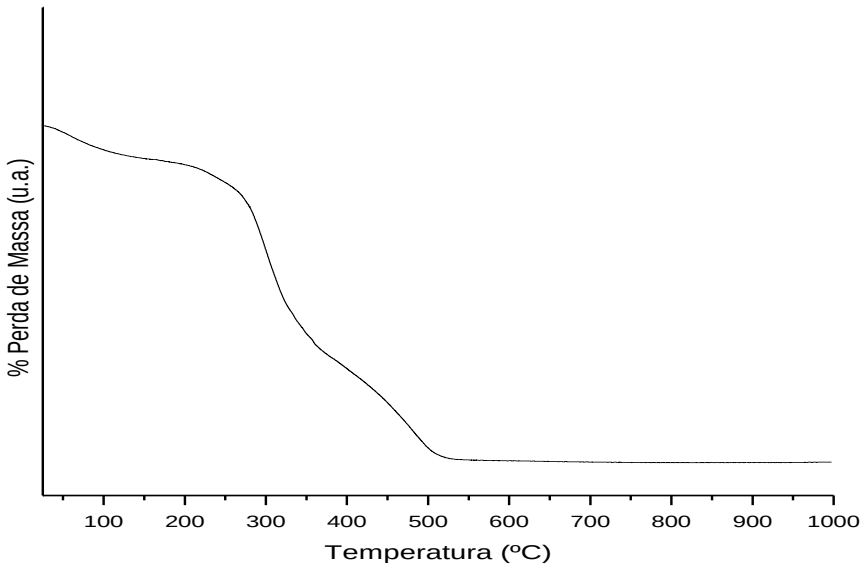


Figura 14. Análise Termogravimétrica do Biossorvente

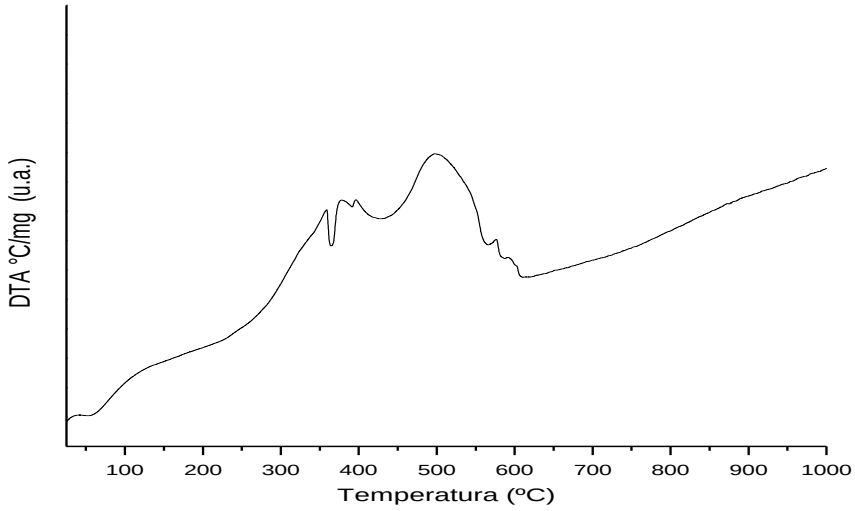


Figura 15. Análise Térmica Diferencial do biossorvente.

De acordo com o resultado de análise termogravimétrica (TG) foi possível verificar que o BCC exibiu três estágios de perda de massa. O primeiro estágio ocorreu em temperatura de 100 °C a 150 °C e pode ser atribuído à perda de água. Esse resultado apresenta-se coerente com o teor de umidade da biomassa que foi de 9,150 %. O segundo estágio de perda de massa foi observado na faixa de 220 e 380°C e pode ser atribuído à decomposição dos extrativos orgânicos presentes na biomassa. O terceiro estágio de decomposição ocorreu entre 380 a 600°C. Este terceiro evento de perda de massa pode ser associado à degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina levando a produção de carvão. Acima de 650ºC, a curva de perda de massa não exibiu mais nenhum evento térmico, indicando a estabilidade térmica da estrutura carbonácea formada.

A curva de DTA evidenciou um pico endotérmico discreto em torno de 80 ºC confirmando a saída de água sinalizada pela perda de massa na curva TG. Esse comportamento confirma a baixa umidade do BCC. Notou-se ainda um pico endotérmico em torno de 350-380 ºC, que pode ser atribuído à liberação de voláteis oriundos da decomposição dos compostos orgânicos. Verificou-se também um pico exotérmico fraco em 450 ºC e um pico exotérmico intenso em 500ºC que podem ser associados à combustão da celulose, hemicelulose e lignina.

5.1.4. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

A obtenção do ponto de carga zero (PCZ) é uma importante informação para o processo de adsorção, pois contribui de forma efetiva na indicação do intervalo de pH em que a adsorção da espécie de interesse é favorecida. A Figura 16 mostra o gráfico para a determinação do PCZ.

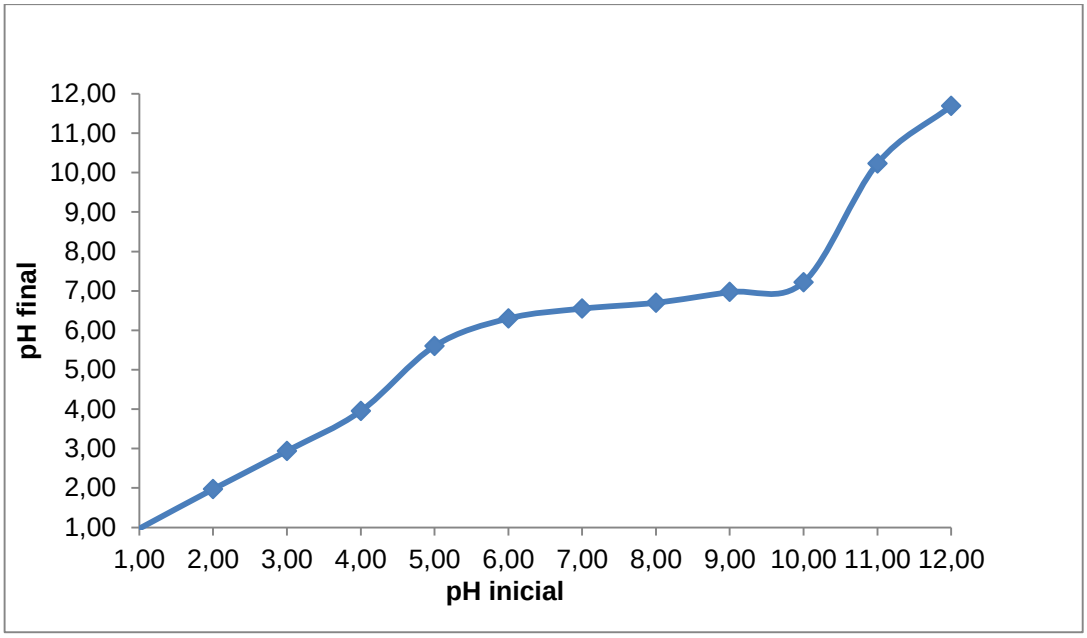


Figura 16. Ponto de carga zero para o BCC.

A partir dos resultados de PCZ verificou-se que o pH em que a superfície da biomassa tem carga neutra, ou seja, o pH de ponto de carga zero (pH_{pcz}) é em aproximadamente 6,50. Quando a solução é mantida em pH menor que o pH_{pcz} da biomassa, a protonação de certos grupos funcionais ocorre e a biomassa se comporta como uma matriz carregada positivamente, atraindo os íons carregados negativamente presentes em solução [57]. Por outro lado, quando o valor de pH da solução aumenta e o pH é maior que pH_{pcz}, a carga da superfície do biossorvente é negativa e a ligação de cátions é favorecida [13], tendo em vista que há uma desprotonação dos grupos funcionais ativos da superfície da biomassa.

Para o sistema em estudo, espera-se, em princípio, que a adsorção ocorra em pH acima do pH_{pcz}, pois a superfície da biomassa está carregada com íons de carga negativa. No entanto, na prática ocorre justamente o contrário, a adsorção é favorecida em pH ácido (abaixo do pH_{pcz}). Espécies de Cr(VI) são facilmente

hidrolisadas em água e a presença de espécies como $HCrO_4^-$ e CrO_4^{2-} é predominante na solução, o que favorece a adsorção através de atrações eletrostáticas entre grupos ativos carregados positivamente da superfície da biomassa e estas espécies. A discussão desta questão será detalhada na seção que tratará do efeito do pH no processo de adsorção do Cr(VI) com o BCC.

5.1.5. Determinação do pH em suspensão

O resultado obtido para a determinação do pH em suspensão do BCC (6,660 $\pm$ 0,030) revelou que o material tem pH próximo à neutralidade.

5.2. Ensaios de adsorção

5.2.1. Estudo da massa

O efeito da massa do BCC na biossorção de Cr(VI) foi investigado com distintas massas no intervalo entre 0,0500 e 0,7000 g para uma solução de 50 $mg.L^{-1}$ de Cr(VI). Estes testes foram realizados em temperatura ambiente e o pH foi ajustado a 2,44, levando em consideração que a adsorção deste metal é favorecida em valores baixos de pH. Os resultados são apresentados na Figura 17.

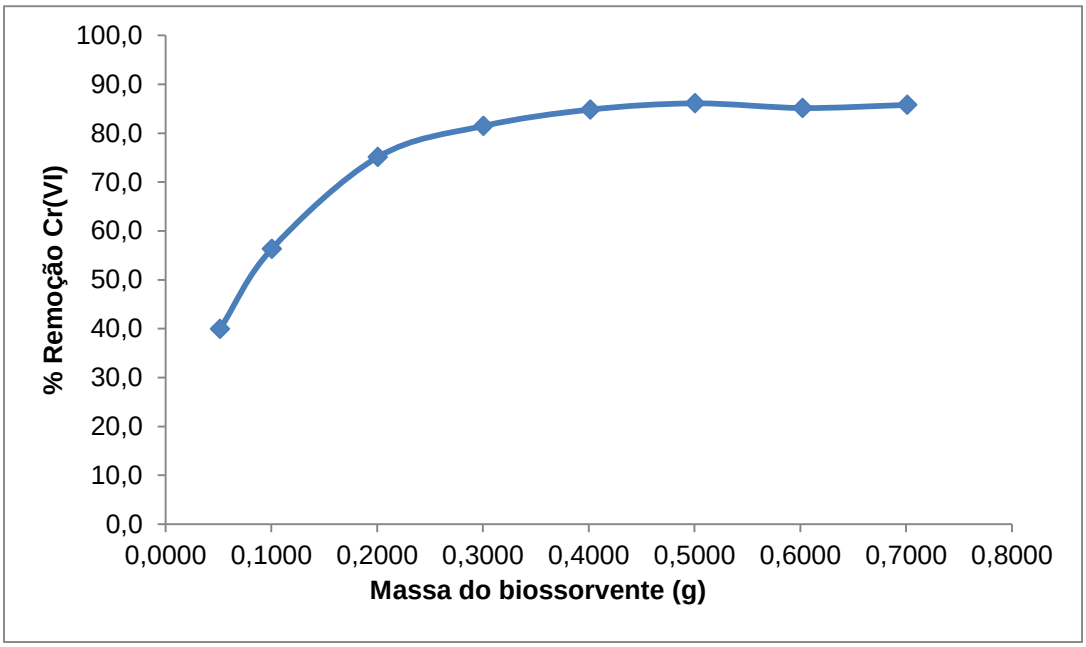


Figura 17. Efeito da massa do BCC na biossorção de Cr(VI).

A partir dos resultados do estudo de massa foi possível verificar que a remoção do Cr(VI) tem um aumento contínuo no estágio inicial, passando de 40 para aproximadamente 80% quando a massa do BCC varia de 0,0500 para 0,3000 g. Após este ponto, a capacidade de adsorção não varia significativamente atingindo um equilíbrio. Com a massa mais baixa a quantidade de sítios ativos disponíveis para a interação entre o adsorvente e adsorbato é pequena, o que explica a baixa remoção do metal. Ao aumentar a massa do BCC, aumenta-se também a disponibilidade de sítios ativos promovendo então uma melhor eficiência no processo de adsorção [7, 16, 82].

O ponto máximo de adsorção de Cr(VI), aproximadamente 85%, foi alcançado com a massa de aproximadamente 0,4000 g, o que indica que os sítios disponíveis na estrutura da biomassa foram ocupados pelo metal. Para os estudos posteriores foi adotada a massa 0,4500 g, considerando que, a partir deste ponto, não houve melhoria significativa na remoção do metal.

5.2.2. Efeito do pH na adsorção de Cr(VI)

Entre os vários parâmetros investigados, o pH é um dos mais importantes nos processos de remoção de metais presentes em meio aquoso através da adsorção, pois a variação do pH pode afetar as características e a disponibilidade de íons metálicos em solução, bem como modificar o estado químico dos grupos funcionais responsáveis pelas interações [13]. A Figura 18 ilustra o comportamento do processo de adsorção com a variação do pH, mostrando ainda uma comparação quando o ajuste do pH é feito com a solução de HCl e NaOH ou com uma solução tampão de KCl/HCl. Para entender melhor tal comportamento é importante lembrar que a química do Cr(VI) é muito dependente do pH e o íon $HCrO_4^-$ é a principal espécie de cromo hexavalente presente em baixo pH [28].

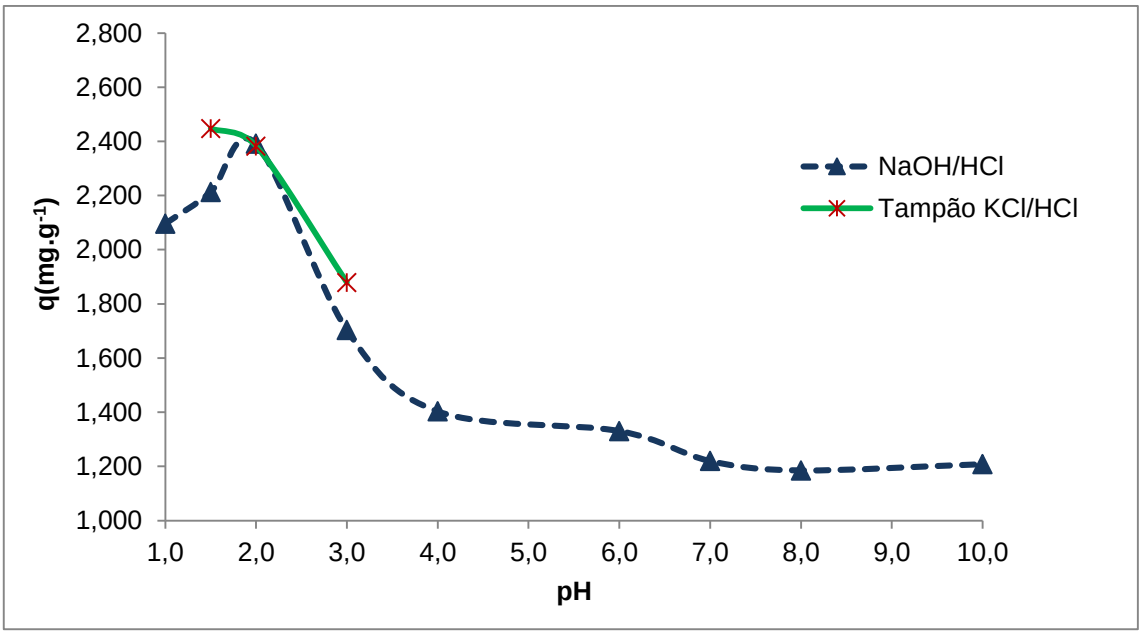


Figura 18. Efeito do pH na adsorção de Cr(VI).

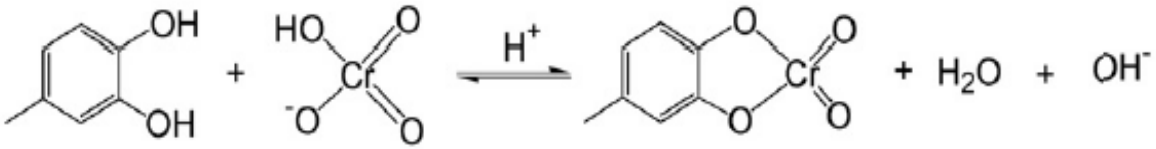
Diante dos resultados destacados na Figura 18 é possível inferir que o processo de adsorção no sistema em estudo foi favorecido em pH baixo, especificamente entre 1,5 e 2,0, em que a quantidade máxima removida foi de 2,40 $mg.g^{-1}$ (remoção do metal de quase 90%). Acima do pH 2 notou-se um declínio da eficiência de remoção, ficando a quantidade removida abaixo de 1,40 $mg.g^{-1}$. De acordo com informações reportadas na literatura, verificou-se que o melhor valor de pH encontrado neste trabalho está de acordo com resultados obtidos por outros pesquisadores ao utilizarem biomassa para remoção de Cr(VI) [1, 4, 13, 16, 25, 67, 68, 82].

Considerando os resultados de espectroscopia no infravermelho (Figuras 12 e 13) destaca-se a presença de grupos -OH, -COOH e NH_2, que são considerados como sítios ativos [82], e podem ser responsáveis pela atração eletrostática de espécies positivas em solução. Por outro lado, em pH baixo, ocorre uma grande disponibilidade de íons H^+ em solução que protona estes grupos e, desta forma, a atração pelo oxiânion da espécie Cr(VI) (que em solução aquosa, baixo pH e concentração menor que 500 $mg.L^{-1}$ predomina o íon $HCrO_4^-$), é favorecida [68]. À medida que o pH aumenta, a protonoção dos grupos presentes na superfície da biomassa (formando centros eletrofílicos) é cada vez menos intensa, o que explica o decréscimo na adsorção como pode ser visto na Figura 18. Assim, a adsorção não é favorecida em pH alcalino em função da repulsão entre a espécie do metal e os grupos funcionais ativos da biomassa. Portanto, o pH 2,0 foi considerado o melhor e foi utilizado para os estudos subsequentes.

O resultado obtido para o efeito do pH ratifica o resultado do pH_{pcz}, descrito na Figura 16, que descreve que em pH abaixo de 6,50 a protonação de certos grupos funcionais ocorre e a biomassa se comporta como uma matriz carregada positivamente, atraindo os íons carregados negativamente presentes em solução, o que promoveu a remoção da espécies de Cr(VI).

Diferentes mecanismos, tais como forças eletrostáticas, troca iônica e complexação química, devem ser levados em conta quando se investiga o efeito do pH na adsorção de Cr(VI). Um dos mecanismos propostos mais comum é a atração/repulsão eletrostática entre o sorvente o sorbato. Assim, o aumento da

adsorção de Cr(VI) em pH ácido pode ser devido à atração eletrostática entre os grupos carregados negativamente na superfície da biomassa e o ânion ($HCrO_4^-$), que é a espécie dominante em pH baixo [68]. Um possível mecanismo para a adsorção de íons Cr(VI) é descrito através da reação de esterificação catalisada por íons H^+, conforme descrito a seguir [4]:



À medida que a concentração de íons H^+ aumenta, a reação tende a deslocar da esquerda para direita e como consequência, ocorre uma maior adsorção do metal. Com o aumento do pH (diminuição da disponibilidade de íons H^+), a reação no sentido direto não é favorecida e a adsorção é diminuída.

5.2.3. Estudo Cinético

A cinética do processo foi obtida através de ensaios de adsorção do sistema em estudo em função do tempo de contato (Figura 19). Este estudo foi importante para a determinação do tempo necessário para que as duas fases (adsorvente/adsorbato) atingisse o equilíbrio. Vale lembrar que não só a natureza, mas também a capacidade que a biomassa tem em adsorver o metal irá afetar o tempo necessário para atingir o equilíbrio [25]. Por isso, a extensão da disponibilidade de grupos ativos na estrutura da biomassa facilmente acessíveis para a interação com o metal refletirá na cinética do processo.

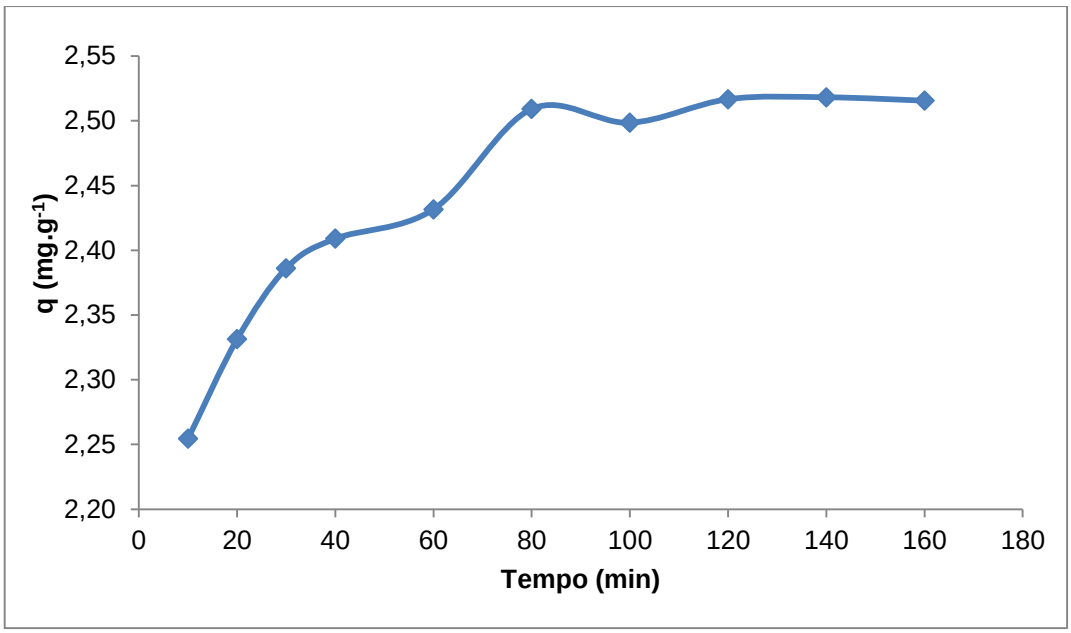


Figura 19. Efeito do tempo na remoção do Cr(VI) utilizando o BCC.

A partir dos resultados destacados na Figura 19 notou-se que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento do tempo de contato entre as duas fases (adsorvente/adsorvato) até atingir um equilíbrio entre ambas. Logo no estágio inicial, primeiros 10 minutos, a quantidade adsorvida foi de 2,25 $mg.g^{-1}$ (cerca de 80 % de remoção), o que indica que existia um número maior de sítios desocupados que foram rapidamente ocupados pelos íons cromo hexavalente. Este fenômeno pode ser atribuído à utilização instantânea dos sítios de adsorção mais prontamente disponíveis na superfície do biossorvente [68].

Até o tempo de 80 minutos ocorreu um aumento crescente na adsorção de Cr(VI) presente em solução e, a partir deste ponto, não notou-se variação significativa, sendo que o tempo de 120 minutos foi considerado ótimo para o biossorvente utilizado. Neste tempo, a quantidade adsorvida foi de 2,52 $mg.g^{-1}$ (aproximadamente 90 % de remoção) e indica que o equilíbrio foi estabelecido. O conhecimento do estágio de equilíbrio é importante na determinação da distribuição do soluto entre as fases sólido e líquido e a determinação não só da viabilidade, mas também da capacidade do adsorvente para a adsorção [67]. Outros pesquisadores utilizando biomassas diferentes encontraram tempo de equilíbrio igual ou próximo ao encontrado neste trabalho [7, 24, 68].

A remoção rápida do adsorbato e o alcance do equilíbrio em um período curto de tempo, quando comparado com outros processos que atingem o equilíbrio em até 24 h, são uma das indicações que o adsorvente investigado (BCC) é eficiente e pode vir a se constituir em uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes tornando o processo mais econômico. A forma simples e contínua das curvas até a saturação sugere uma cobertura por monocamada dos íons Cr(VI) na superfície do biossorvente.

A partir das informações obtidas com o desenvolvimento dos experimentos cinéticos, foi possível identificar o tempo necessário para o processo de adsorção atingir o equilíbrio. Dessa forma, com o tempo de equilíbrio definido, foi possível fazer a modelagem cinética dos dados para o material em estudo.

5.2.3.1. Modelagem Cinética

Com o objetivo de investigar o mecanismo de adsorção dos íons Cr(VI) em solução, os modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram avaliados utilizando suas respectivas equações linearizadas para ajustar os dados experimentais. Os valores das constantes para cada modelo, bem como o valor do coeficiente de determinação (R^2) estão listados na Tabela 18.

Tabela 18. Parâmetros cinéticos para a adsorção de cromo hexavalente utilizando o BCC como adsorvente.

Pseudo-primeira ordem		**Pseudo-segunda ordem**		**Difusão intrapartícula**	
k_1 (min^{-1})	R^2	K_2 (g/mg min)	R^2	K_i (g/mg min$^{1/2}$)	R^2
-0,015	0,817	0,389	0,999	0,0263	0,909

A validação dos modelos foi verificada pelo gráfico linear de log (q_e – q_t) *versus* t para a equação de pseudo-primeira ordem, t/q_t *versus* t para a equação de pseudo-segunda ordem e q_t *versus* $t^{0,5}$ para difusão intrapartícula. Estes gráficos estão apresentados nas Figuras 20, 21 e 22, respectivamente.

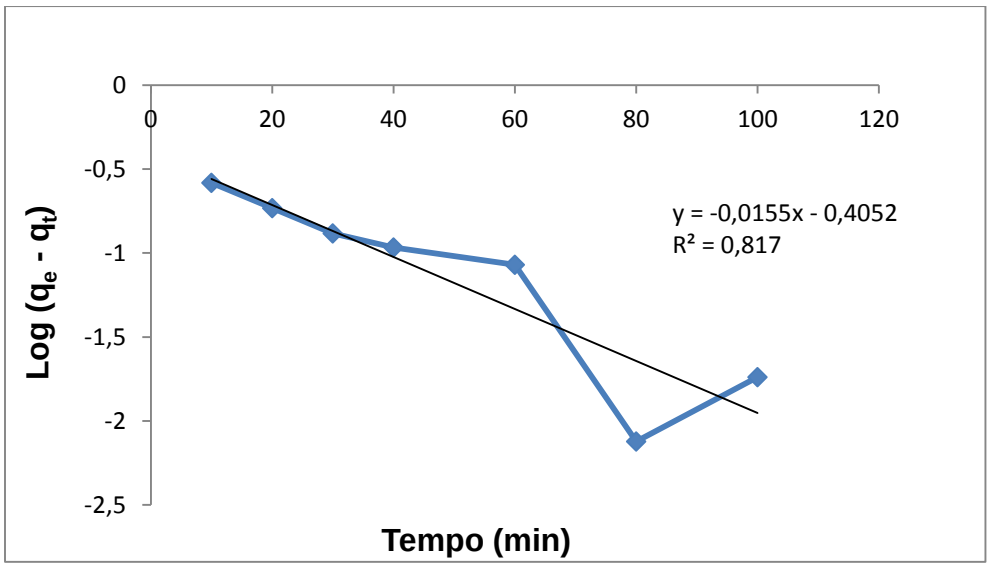


Figura 20. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a adsorção de íons Cr(VI). Massa do BCC 0,4500 g, concentração da solução 50 mg.L^{-1}, pH 2,0 e temperatura ambiente.

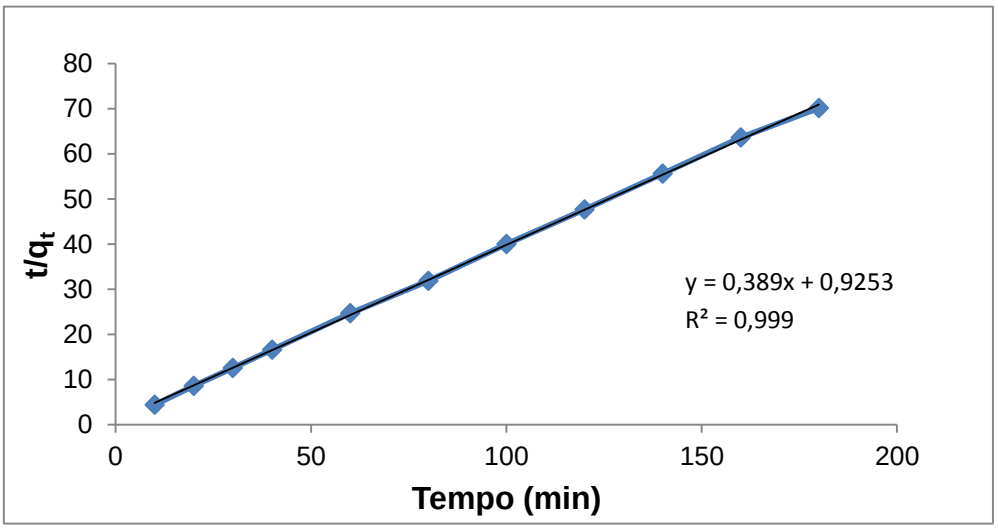


Figura 21. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a adsorção de íons Cr(VI). Massa do BCC 0,4500 g, concentração da solução 50 mg.L^{-1}, pH 2,0 e temperatura ambiente.

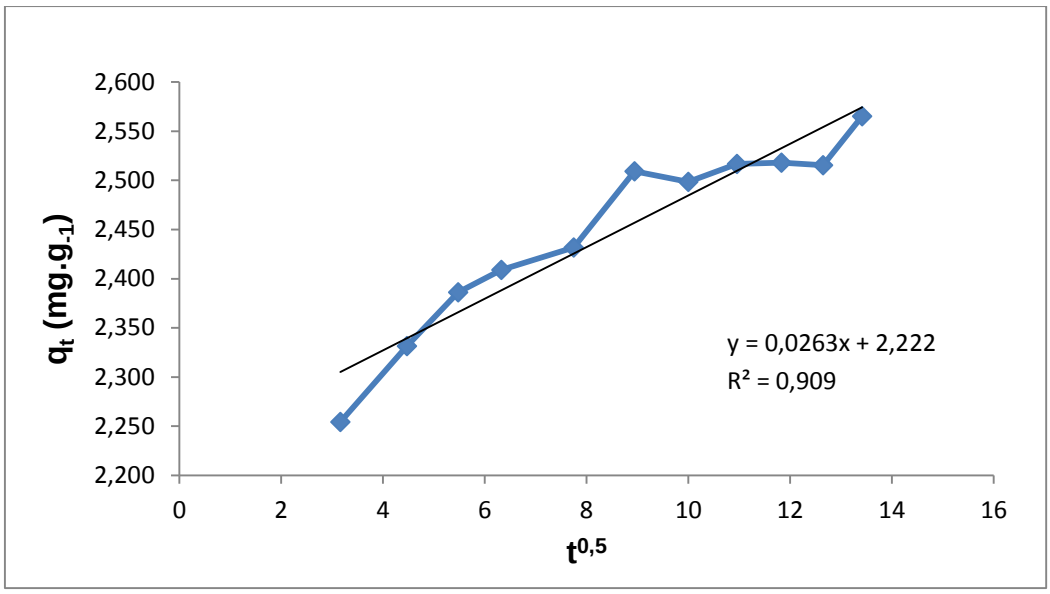


Figura 22. Modelo cinético de difusão intrapartícula para a adsorção de íons Cr(VI). Massa do BCC 0,4500 g, concentração da solução 50 mg.L^{-1}, pH 2,0 e temperatura ambiente.

De acordo com a Tabela 18, que destaca o valor de R^2 para cada modelo, pode-se inferir que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou o valor de R^2 mais próximo de 1 (0,999), sendo, portanto, o que melhor se ajustou aos dados experimentais deste trabalho. Este modelo considera que o processo de adsorção envolve forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato. Propõe ainda que o processo pode envolver adsorção física [83]. Resultados similares foram encontrados na literatura [1, 29, 57].

5.2.4. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram ajustadas usando-se os modelos lineares de Langmuir e Freundlich, os parâmetros dos modelos linearizados encontram-se nas Tabelas 19 e 20. As isotermas de cada modelo estudado estão representadas pelas Figuras 23 e 24.

Tabela 19. Parâmetros para a isoterma de Langmuir.

Adsorvente	Temperatura (ºC)	Parâmetros de linearização			
		q (mg.g^{-1})	K_L(L.g^{-1})	R_L	R^2
Pó do caroço do cajá	27 ± 2	2,388	0,0989	0,8090	0,9957

Tabela 20. Parâmetros para a Isoterma de Freundlich.

Adsorvente	Temperatura (ºC)	Parâmetros de linearização		
		N	K_F(L.g-^{1})	R^2
Pó do caroço do cajá	27 ± 2	0,7102	- 0,3787	0,9917

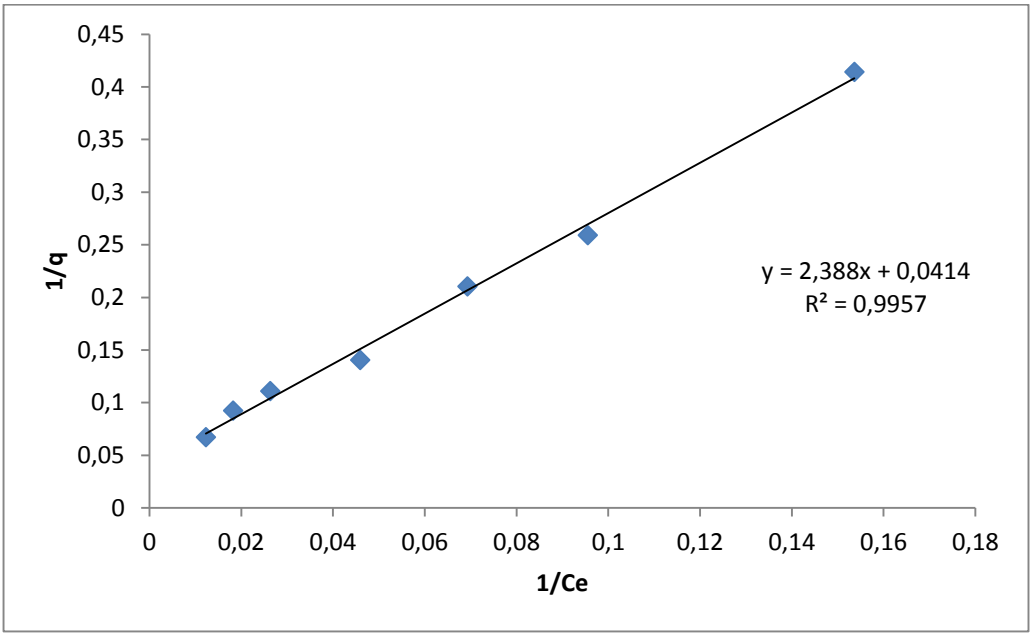


Figura 23. Linearização utilizando o modelo de Langmuir para a adsorção de Cr(VI).

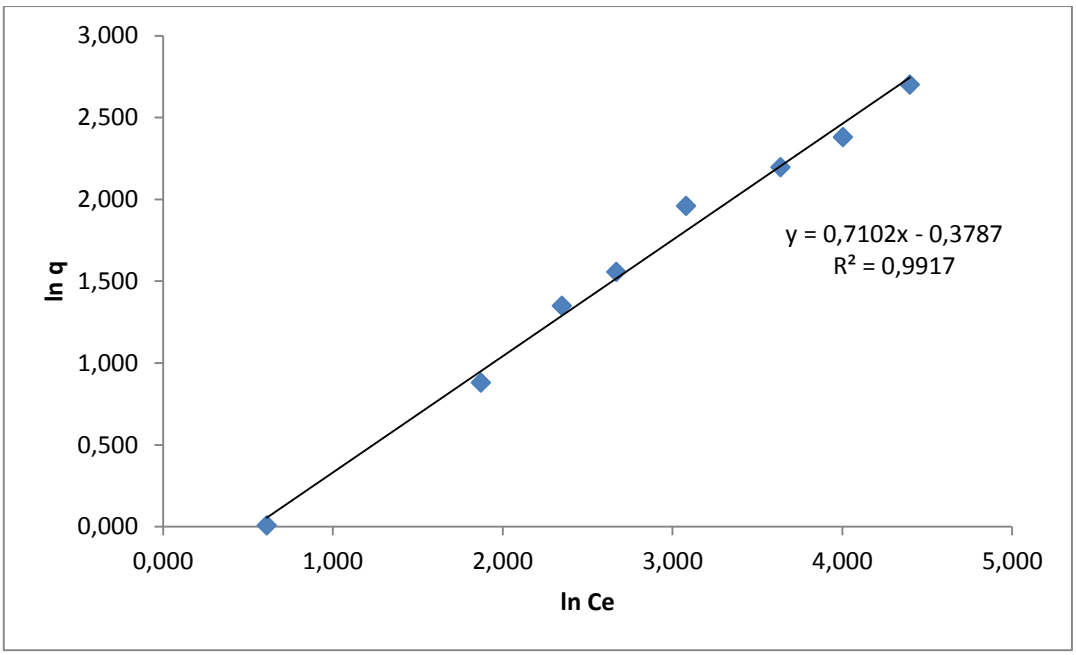


Figura 24. Linearização utilizando o modelo de Freundlich para a adsorção de Cr(VI).

Através das equações linearizadas dos modelos de Langmuir e Freundlich foi possível obter as respectivas isotermas, que serão importantes para descrever o equilíbrio estabelecido entre os íons Cr(VI) adsorvidos e os íons Cr(VI) que permanecem em solução [28]. O modelo de adsorção de Langmuir postula que a camada adsorvida é constituída por uma única camada molecular, o processo de adsorção é reversível e a entalpia de adsorção é a mesma para todas as moléculas, independente de quantas moléculas foram adsorvidas. Já o modelo de Freundlich baseia-se numa fórmula empírica e assume que o mecanismo de adsorção é baseado na distribuição energética heterogênea dos sítios ativos, que são acompanhados por interações com as espécies adsorvidas [82]. Este modelo foi desenvolvido para apresentar a adsorção em multicamadas sobre uma superfície heterogênea [28].

A partir dos valores obtidos para o coeficiente de determinação, R^2, dos modelos apresentados, verifica-se que estes são bastante próximos, conforme demonstrado nas Tabelas 19 e 20 (R^2= 0,9957 para o modelo de Langmuir e R^2= 0,9917 para o modelo de Freundlich), o que poderia indicar que qualquer um dos modelos seria adequado para descrever a adsorção do Cr(VI) através do BCC. No entanto, a análise de outros parâmetros como fator de separação, R_L, e o valor de

“n” permitem avaliar se a forma da isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich, respectivamente, é favorável ou desfavorável.

O valor de R_L permite avaliar se o processo de adsorção é: irreversível ($R_L = 0$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) e desfavorável ($R_L > 1$). Por outro lado, a magnitude do expoente “n” sinaliza quanto a adsorção é favorável através do modelo de Freundlich. Em geral, quando o valor de “n” está na faixa de 2-10; representa boa adsorção, no intervalo de 1-2; adsorção moderadamente difícil e menor que 1; é característico de uma baixa adsorção [7].

Pela Tabela 19, verifica-se que o valor de R_L, que é um dos parâmetros de linearização de Langmuir, é 0,8090 e indica que o processo de adsorção é favorável. Contrariamente, o valor do parâmetro “n” é igual a 0,7102, sugerindo que o processo de adsorção não é favorável, quando ajustado através do modelo de Freundlich. Portanto, o modelo de Langmuir foi o que obteve o melhor ajuste dos dados da adsorção em estudo, indicando que o processo ocorreu em monocamadas.

Os gráficos que correlacionam a quantidade adsorvida em função da concentração em equilíbrio são chamados isotermas de adsorção. As isotermas podem se apresentar de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. De acordo com os modelos de isotermas de adsorção propostos na literatura [84], a isoterma para a remoção de cromo hexavalente através do BCC se assemelha à isoterma do Tipo L. A Figura 25, mostra um comparativo entre estas isotermas.

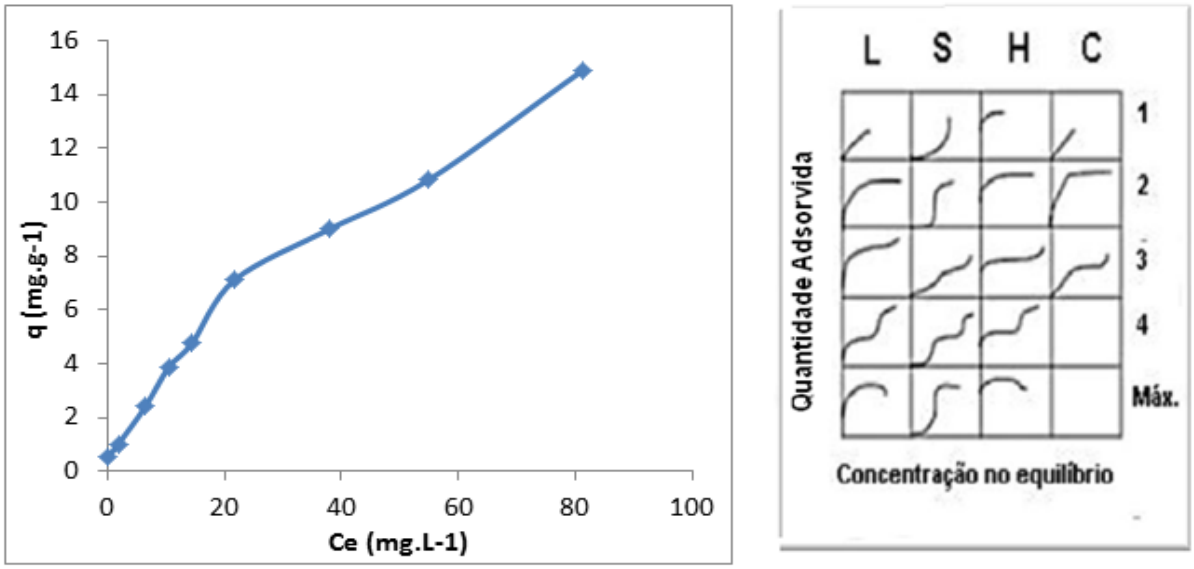


Figura 25. Isoterma de adsorção para a remoção de Cr(VI) através do BCC (esq) e classificação das isotermas segundo a literatura (dir).

Este tipo de isoterma reflete uma interação entre o adsorvente e o adsorbato, ratificando a ocorrência do processo de adsorção no sistema proposto.

5.2.5. Efeito da concentração inicial da solução do metal

O estudo da concentração é um parâmetro importante, pois evidencia a capacidade que uma determinada massa do adsorvente tem em adsorver o metal. No estágio inicial, há uma grande disponibilidade de sítios ativos disponíveis para a interação entre o adsorvente e o adsorbato e, como consequência, a tendência é que as espécies de cromo hexavalente sejam rapidamente atraídas para estes sítios. Na Figura 26 é ilustrado o efeito da concentração inicial da solução do metal no processo de adsorção.

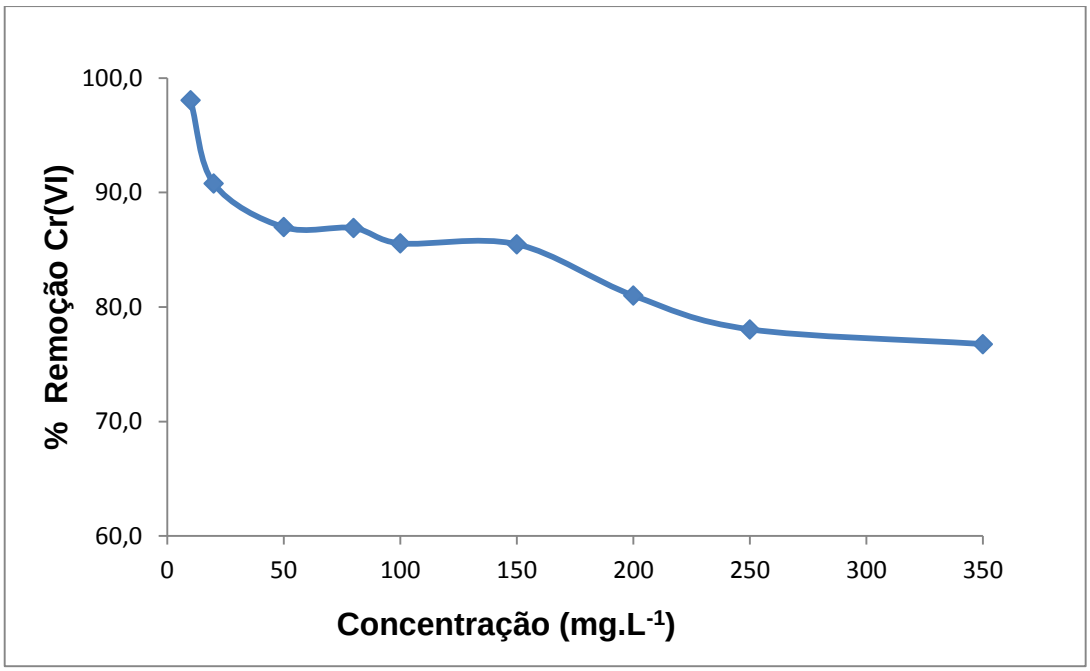


Figura 26. Efeito da concentração inicial de Cr(VI) no processo de adsorção.

A partir dos dados experimentais que estão ilustrados na Figura 26, foi possível verificar que a adsorção do sistema em estudo foi dependente da concentração inicial do metal. À medida que a concentração aumentou, a porcentagem de remoção diminuiu significativamente. Quando a concentração de 10 $mg.L^{-1}$ do Cr(VI), a remoção foi de aproximadamente 98% e foi diminuindo até atingir 76% com a concentração máxima avaliada (350 $mg.L^{-1}$). Esse comportamento (diminuição da adsorção com aumento da concentração) pode ser atribuído à saturação dos sítios disponíveis para a adsorção [21].

Com uma concentração mais baixa, a competição dos íons de cromo hexavalente pelos sítios ativos da estrutura da biomassa é menor e, consequentemente, o percentual de remoção dos íons do metal é maior. Com o aumento da concentração, a disponibilidade de sítios ativos diminui até que todos os sítios sejam ocupados, o que pode ser identificado com a baixa variação da eficiência de remoção (Figura 26). A concentração escolhida para a respectiva massa do pó do caroço do cajá (0,4500 g) foi de 100 $mg.L^{-1}$, tendo em vista que, a partir deste ponto, não há melhoria significativa na remoção do metal. O mesmo comportamento foi obtido por outros pesquisadores quando utilizaram diferentes biossorventes para a adsorção de metais [7, 21, 49].

5.3. Potencial do sistema estudado

O resíduo oriundo do caroço do cajá foi a matéria-prima utilizada para a produção do adsorvente para a remoção de cromo. A geração de resíduos está associada ao desperdício no uso de insumos, às perdas entre a produção e o consumo, e aos materiais que, gerados ao longo da cadeia agroindustrial, não possuem valor econômico evidente [60]. No caso do cajá em específico, este resíduo é gerado durante o processo de industrialização da fruta e acaba sendo frequentemente descartado na natureza sendo que, a princípio, sem utilidade.

Logicamente, o descarte de um resíduo orgânico na natureza não terá impactos negativos desde que a quantidade seja pequena. Entretanto, quando esse resíduo é descartado com frequência e, em grande quantidade tem-se um agravante que é o excessivo acúmulo no meio ambiente. Neste sentido, o reaproveitamento do resíduo proveniente do caroço do cajá proposto neste trabalho poderá contribuir, consistentemente, para a diminuição da quantidade de material acumulado no meio ambiente, além do potencial para ser empregado na remoção de contaminantes de soluções aquosas.

Desta forma, esta biomassa pode ser utilizada como um biossorvente de baixo custo desde que alguns requisitos, tais como custo de produção e minimização das etapas de processamento, sejam contemplados. O procedimento desenvolvido para a obtenção do BCC foi bastante simples, rápido e não foi requerida a utilização de reagentes na etapa de tratamento do resíduo, caracterizando-se como um adsorvente de baixo custo.

A literatura tem reportado inúmeros trabalhos em que a biossorção é utilizada para a remoção de cromo a partir de soluções aquosas (ver a Tabela 11 e 12). Contudo, em alguns casos, é feito uma etapa prévia de tratamento da biomassa através da utilização de ácidos ou bases fortes visando à melhoria da capacidade de adsorção. No entanto, o custo dos reagentes e a necessidade de etapas adicionais de tratamento do resíduo podem onerar o custo final do processo, o que pode ser analisado através da obtenção de resultados praticamente iguais em comparação com aqueles em que a biomassa não recebe nenhum tratamento prévio.

Neste trabalho foi possível a obtenção de uma remoção de quase 90 % com um tempo de contato de 120 minutos, o que ratifica que a metodologia proposta é eficiente e eficaz. Através não só da determinação da composição química, mas também da obtenção de espectros FTIR foi possível evidenciar alguns grupos funcionais (-OH, -COOH e $–NH_2$), que foram responsáveis pela atração eletrostática de espécies negativas em pH ácido.

6. CONCLUSÕES

Foi possível produzir um biossorvente através de uma metodologia simples utilizando biomassa a partir de caroços de cajá oriundos de resíduos da agroindústria e aplicar na remoção de cromo hexavalente em meio aquoso. Tal material apresentou características como a presença de lipídios, proteínas e carboidratos totais que através do espectro FTIR foram evidenciadas com as bandas características de grupos funcionais -OH, -COOH e $–NH_2$, responsáveis pela atração eletrostática de espécies negativas quando em pH ácido. O BCC também apresentou valores para o PCZ e pH em suspensão em torno de 6,50. Tais características promoveram uma remoção de quase 90% do cromo hexavalente presente na solução. O sistema estudado foi modelado cineticamente através dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula e apresentou uma cinética de pseudo-segunda ordem. As isotermas foram plotadas e linearizadas utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich sendo que o modelo que mais se ajustou foi o modelo de Langmuir devido não só ao valor do R^2, mas também ao valor do R_L que permitem afirmar que o processo de adsorção é favorável e aconteceu em monocamadas. Os resultados obtidos sugerem que o BCC é eficaz para remover cromo hexavalente em meio aquoso e pode vir a se constituir em uma alternativa promissora para descontaminação de sistemas aquosos, em função da facilidade de obtenção, baixo custo e eficiência na análise.

7. PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento desta pesquisa sugerem novas investigações:

- ✓ Produzir carvão ativado a partir do caroço do cajá e comparar os resultados com os obtidos neste trabalho;
- ✓ Investigar a eficiência de adsorção com o BCC em contato com uma solução multielementar, ou seja, com a presença de outros metais além do cromo;
- ✓ Aplicar a metodologia proposta em uma amostra real;
- ✓ Desenvolver métodos em que seja feito, previamente, o tratamento da biomassa com ácido ou base forte e avaliar se há vantagens em comparação com a utilização da biomassa não tratada.

8. REFERÊNCIAS

[1]. DEMIRAL, H. et al. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. **Chemical Engineering Journal.** Vol. 144, p. 188-196, 2008.

[2]. DUBEY, S. P; GOPAL, K. Adsorption of chromium (VI) on low adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials.** Vol. 145, p. 465-470, 2007.

[3]. VARGA, M. et al. Comparative study of sorption kinetics and equilibrium of chromium (VI) on charcoals prepared from different low-cost materials. **Microchemical Journal.** Vol. 107, p. 25-30, 2013.

[4]. CHAND, R. *et al*. Grape waste as a biosorbent for removing Cr(VI) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials.** Vol. 163, p. 245-250, 2009.

[5]. BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry.** Vol. 4, p. 361-377, 2011.

[6]. FU, F; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management.** Vol. 92, p. 407-418, 2011.

[7]. JAVADIAN, H. et al. Removal of Cr(VI) by modified brown algae *Sargassum bevanom* from aqueous solution and industrial wastewater. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.** Vol. 44, p. 977-989, 2013.

[8]. BULUT, Y; BAYSAL, Z. Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran. **Journal of Environmental Management.** Vol. 78, p. 107-113, 2006.

[9]. PINO, G. A. H**. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*cocos nucífera*).** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2005.

[10]. SUD, D; MAHAJAN G; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. **Bioresource Technology.** Vol. 99, p. 6017-6027, 2008.

[11]. SHUKLA, S. R. PAI, R. S. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust. **Separation and Purification Technology.** Vol. 43, p. 1-8, 2005.

[12]. WANG, X. S; LI, Z. Z; SUN, C. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by low-cost biosorbents: Marine macroalgae and agricultural by-products. **Journal of Hazardous Materials.** Vol. 153, p. 1176-1184, 2008.

[13]. BLÁZQUEZ, G. et al. The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone. **Chemical Engineering Journal.** Vol. 148, p. 473-479, 2009.

[14]. BLÁZQUEZ, G. et al. The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone. **Chemical Engineering Journal.** Vol. 148, p. 473-479, 2009.

[15]. WANG, Y. et al. Cr(VI) removal from water using cobalt-coated bamboo charcoal prepared with microwave heating. **Industrial Crops and Products.** Vol. 39, p. 81-88, 2012.

[16]. SAHA, R. et al. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption on mosambi (*Citrus limetta*) peel. **Res Chem Interned.** Vol. 39, p. 2245-2257, 2013.

[17]. BRASIL, Portaria MS n º. 2914 de 12 de dezembro de 2011. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Disponível em: <http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_2914-11.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2014.

[18]. EDITION, FOURTH. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 2011. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/>. Acesso em 27 jun. 2014.

[19]. MOHAN, D; PITTMAN Jr, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials.** Vol. B137, p. 762-811, 2006.

[20]. SHEN, Y-S. et al. Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars – The effect of surface functionality. **Bioresource Technology.** Vol. 104, p. 165-172, 2013.

[21]. NGUYEN, T. A. H. et al. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology.** Vol. 148, p. 574-585, 2013.

[22]. MASUTTI, M. B. **Distribuição e efeitos de cromo e cobre em ecossistemas aquáticos: uma análise laboratorial e "*in situ*" (experimentos em micro e mesocosmos).** Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

[23]. LEE, J. D., **"Química Inorgânica Não Tão Concisa"**, Ed. Edgard Blucher ltda., p. 527, 1999.

[24]. JORDÃO, C. P. et al. Contaminação por crômio de águas de rios provenientes de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova.** Vol. 22, nº. 1, p. 47-52, 1999.

[25]. DAKIKY, M. et al. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. **Advances in Environmental Research.** Vol. 6, p. 533-540, 2002.

[26]. SHARMA, D. C; FORSTER, C. F. Column studies into the adsorption of chromium (VI) using sphagnum moss peat. **Bioresource Technology.** Vol. 52, p. 261-267, 1997.

[27]. OWLAD, M; AROUA, M. K; DAUD, W. M. A. W. Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine. **Bioresource Technology.** Vol. 101, p. 5098-5103, 2010.

[28]. SUN, Y. et al. Adsorption of hexavalent chromium on *Arundo donax Linn* activated carbon amine-crosslinked copolymer. **Chemical Engineering Journal.** Vol. 217, p. 240-247, 2013.

[29]. FIGUEIREDO-SGANDERLA, J. A; PRODANOV, C. C; DAROIT, D. Impacts of the globalized economy on the environment: the tanning industry in the Vale do Rio dos Sinos. **Braz. J. Biol.,** Vol. 70, nº 4, p. 1231-1243, 2010.

[30]. MAKSIN, D. D. *et al*. Grape Equilibrium and kinetics study on hexavalent chromium adsorption onto diethylene triamine grafted glycidyl methacrylate based copolymers. **Journal of Hazardous Materials.** Vol. 209-210, p. 99-110, 2012.

[31]. CHEN, S. et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous by modified corn stalk: A fixed-bed column study. **Bioresource Technology.** Vol. 113, p. 114-120, 2012.

[32]. FU, F; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management.** Vol. 92, p. 407-418, 2011.

[33]. NOURBAKHSH, M. et al. A Comparative Study of Various Biosorbents for Removal of Chromium (VI) Ions from Industrial Waste Waters. **Process Biochemistry.** Vol. 29, p. 1-5, 1994.

[34]. CERIBASI, I. H; YETIS, U. Biosorption of Ni(II) and Pb(II) by Phanerochaete chrysosporium from a binary metal system – kinetics. **Water SA** Vol. 27, p. 15–20, 2001.

[35]. LUA, A.C.; J. GUO, Preparation and characterization of activated of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.** Vol. 179. nº. 151, p. 151-162, 2001.

[36]. HU, Z; SRINIVASAN, M.P., Preparation of high-surface-area activated. Carbons from coconut shell, **Microporous Mesoporous Mater**. Vol. 27. nº. 11, 1999.

[37]. TSAI, W.T. et. al. Prepared form Agricultural Waste Bagasse by $ZnCl_2$ Activation, **Chemosphere.** Vol. 45. nº. 51, 2001.

[38]. BHATNAGAR, A; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. **Chemical Engineering Journal.** Vol. 157, p. 277-296, 2010.

[39]. DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science.** Vol. 93, p. 135-224, 2001.

[40]. YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science.** Vol. 209, p. 172-184, 2014.

[41]. FOMINA, M.; GADD, G. M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology.** Vol. 160, p. 3-14, 2014.

[42]. BAJPAI, A. K.; RAJPOOT, M. Adsorption Techniques – A review. **Journal of Scientific & Industrial Research.** Vol. 58, p. 844-860, 1999.

[43]. ALLEN, S. J; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy.** Vol. 40, nº. 3, p. 175-192, 2005.

[44]. RUTHVEN, D. M Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: **J. Wiley & Sons**, 1984.

[45]. RENGIFO, V. E. G.; JIMÉNEZ, J. A. V.; MARÍN, G. C. Q. Lignina como adsorbente de metales pesados. **Revista Investigaciones Aplicadas.** Vol. 7, nº. 2, p. 74-85, 2013.

[46]. MANOSALVA, L. I. A. **Remoción de metales pesados por médio de adsorbentes no convencionales.** Tese (Doutorado). Facultad de Ingeniería, Ciencias y Administración, Universidad de la Frontera. Temuco/Chile, 2008.

[47]. ZANELLA, O. et al. Avaliação da importância do potencial hidrogeniônico (pH), temperatura e tempo de contato na adsorção de sulfato em solução aquosa utilizando carvão ativado funcionalizado – um estudo de equilíbrio. In: X ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2014, Guarujá – SP. **Resumos...** São Paulo – SP, 2014.

[48]. RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials.** Vol. 177, p. 70-80, 2010.

[49]. YUVARAJA, G. et al. Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.** Vol. 114, p. 75-81, 2014.

[50]. HO, Y, S. Review of second-order models for adsorption systems **Journal of Hazardous Materials B.** Vol. 136, p. 681-689, 2006.

[51]. MOHAMMADI, S. Z. et al. Removal of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation. **Desalination.** Vol. 262, p. 86-93, 2010.

[52]. LIU, Z. et al. Biosorption of clofibric acid and carbamazepine in aqueous solution by agricultural waste rice straw. **Journal of Environmental Sciences.** Vol. 25, nº 12, p. 2384-2395, 2013.

[53]. CHEUNG, W. H; SZETO, Y. S; MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. **Bioresource Technology.** Vol. 98, p. 2897-2904, 2007.

[54]. DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials.** Vol. 157, p. 220-229, 2008.

[55]. AHMARUZZAMAN, Md. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. **Advances in Colloid and Interface Science.** Vol. 143, p. 48-67, 2008.

[56]. RIBEIRO, G. A. C. **Remoção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa por adsorção em casca de arroz**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Maranhão – UFMA. São Luís, 2012.

[57]. FAROOQ, U. et al. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. **Bioresource Technology.** Vol. 101, p. 5043-5053, 2010.

[58]. DA LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. Tratamento de minérios, 4ª edição revisada. Rio de Janeiro: **CETEM/MCT**, 2004.

[59]. PELIZER, L. H; PONTIERI, M. H; MORAES, I. O. Utilização de resíduos agroindustriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do

impacto ambiental. **Journal of Technology Management & Innovation.** Vol. 2, p. 118-127, 2007.

[60]. ROSA, M. F. Valorização de Resíduos da Agroindústria. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – **II SIGERA,** Foz do Iguaçu – PR, 2011

[61]. TAMANINI, C; HAULY, M. C. O. Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol. **Semina: Ciências Agrárias.** Londrina, Vol. 25, nº. 4, p. 315-330, 2004.

[62]. CASTRO, A. M; PEREIRA Jr, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova.** Vol. 33, nº. 1, p. 181-188, 2010.

[63]. BABEL, S; KURNIAWAN, T. G.. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials.** B97, p. 219-243, 2003.

[64]. BAILEY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Wat. Res.**, Vol. 33, nº. 11, p. 2469-2479, 1999.

[65]. DANESHVAR, N; SALARI, D; ABER, S. Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. **Journal of Hazardous Materials.** Vol. B94, p. 49-61, 2002.

[66]. CUI, H. et al. Reduction and removal of Cr(VI) from aqueous solutions using modified byproducts of beer production. **Journal of Hazardous Materials.** Vol. 186, p. 1625-1631, 2011.

[67]. AGARWAL, G. S; BHUPTAWAT, H. K; CHAUDHARI, S. Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus indica seeds. **Bioresource Technology.** Vol. 97, p. 949-956, 2006.

[68]. PEHLIVAN, E; PEHLIVAN, E; KAHRAMAN. Hexavalent chromium removal by Osage Orange. **Food Chemistry.** Vol. 133, p. 1478-1484, 2012.

[69]. FILGUEIRAS, H. A. C.; MOURA, C. F. H.; ALVES, R. E. Cajá (*Spondias mombin L*). **Ceinfo.** Disponível em: < http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_1554.pdf>. Acesso em 06 nov. 2014.

[70]. FILHO, G. A. F.; LEITE, J. B. V.; RAMOS, J. V. **Antecipando a produção de cajá.** CEPLAC. Disponível em: < [http://www.ceplac.gov.br/radar/caja.html>, acesso em 10 nov. 2014].

[71]. SANTOS-SEREJO, J. A. et al. Fruticultura Tropical: espécies regionais e exóticas. Brasília, DF: **Embrapa Informação Tecnológica**, 2009.

[72]. MATTIETTO, R. A. **Estudo tecnológico de um néctar misto de cajá (*Spondias Lutea L.*) e umbu (*Spondias Tuberosa*, Arruda Câmara)**. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP, Campinas/SP, 2005.

[73]. BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology,** Ottawa, Vol. 37, n. 8, pág. 911-917, 1959.

[74]. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas: Métodos Físico-Químicos para Análise de alimentos**.** 4. ed. São Paulo: **Instituto Adolfo Lutz**, 2004.

[75]. Association of official analytical chemists. Official methods of analysis, 14th ed. **Arlington**, 1984.

[76]. REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J.; The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, University of Illinois: **Chicago**, 2004.

[77]. JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD, JIS K 1474 – Test methods for actived carbono. **Japanese Standards Association,** Tokyo, 1992.

[78]. POPESCU, C. M. *et. al*. Spectral Characterization of Eucalyptus Wood. **Applied Spectroscopy.** Vol. 61. n. 8, p. 1168-1177, 2007.

[79]. BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed. UFV, p. 78-79, 2007.

[80]. COATES J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In: Meyers RA, editor. Encyclopedia of analytical chemistry. Chichester: **John Wiley & Sons Ltda**; p. 10815–37, 2000.

[81]. KANG, O. L. et al. Kappaphycus alvarezii waste biomass: A potential biosorbent for chromium ions removal. **Journal of Environmental Sciences.** Vol. 23, nº 6, p. 918-922, 2011.

[82]. MAHMOUD, M. E. Water treatment of hexavalent chromium by gelatin-impregnated-yeast (Gel-Yst) biosorbent. **Journal of Environmental Management.** Vol. 147, p. 264-270, 2015.

[83]. ZHANG, H. *et al*. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by algal bloom residue derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials.** Vol. 181, p. 801-808, 2010.

[84]. CRAESMEYER, G. R. **Tratamento de efluente contendo urânio com zeólita magnética**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. IPEN/USP, São Paulo, 2013.